

## PATENT COOPERATION TREATY

(62)  
RECEIVED

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

FEB 05 2001  
TECH CENTER 1600/2900

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 06 December 2000 (06.12.00)	Applicant's or agent's file reference G953-PCT
International application No. PCT/JP00/00977	Priority date (day/month/year) 27 April 1999 (27.04.99)
International filing date (day/month/year) 21 February 2000 (21.02.00)	
Applicant OHGA, Kazuhiko et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

 in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

21 November 2000 (21.11.00)

 in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election  was was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

BEST AVAILABLE COPY

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Kiwa Mpay

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

This Page Blank (uspto)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

9/9/38 22  
RECEIVED  
DEC 11 2001  
TECH CENTER 1600/2000

Applicant's or agent's file reference 9850125	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/00749	International filing date (day/month/year) 19 February 1999 (19.02.99)	Priority date (day/month/year) 30 September 1998 (30.09.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G06K 17/00, G06F 19/00, G07F 19/00		
Applicant FUJITSU LIMITED		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

I  Basis of the report  
II  Priority  
III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability  
IV  Lack of unity of invention  
V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement  
VI  Certain documents cited  
VII  Certain defects in the international application  
VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 February 2000 (08.02.00)	Date of completion of this report 08 August 2000 (08.08.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

This Page Blank (uspto)

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/00749

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

 the international application as originally filed the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the claims:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the drawings:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4.  The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

This Page Blank (uspto)

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

<b>Novelty (N)</b>	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
<b>Inventive step (IS)</b>	Claims	2,5	YES
	Claims	1,3,4,6-8	NO
<b>Industrial applicability (IA)</b>	Claims	1-8	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

### Claims 1, 3, 4 and 8

The subject matters of claims 1, 3, 4 and 8 do not appear to involve an inventive step in view of document 1 [JP, 9-91236, A (Toppan Printing Co., Ltd.)] and document 2 [JP, 5-143652, A (Oki Electric Industrial Co., Ltd.)] respectively cited in the ISR. It could have been easily conceived by a person skilled in the art, to apply the technique of rewriting a selection priority table depending on the number of specifying times described in document 2, to the IC card processor provided with a plurality of control programs of document 1.

### Claim 2

Document 2 [JP, 5-143652, A (Oki Electric Industrial Co., Ltd.)] is a document showing the general state of art in this technical field. A constituent feature that when an agreement is identified by a specification judging means, the priority order in a selection priority table is updated is neither described nor suggested in any of the documents cited in the ISR.

**Claim 5**

Document 2 [JP, 5-143652, A (Oki Electric Industrial Co., Ltd.)] is a document showing the general state of art in this technical field. A constituent feature that a counting means is cleared is neither described nor suggested in any of the documents cited in the ISR.

### Claims 6 and 7

The subject matters of claims 6 and 7 do not appear to involve an inventive step in view of document 1 [JP, 9-91236, A (Toppan Printing Co., Ltd.)], document 2 [JP, 5-143652, A (Oki Electric Industrial Co., Ltd.)] and document 3 [Microfilm of the specification and drawings annexed to the written application of Japanese Utility Model Application No. 4-125445/1987 (Laid-open No. 31461/1989) (NEC Corp.)] respectively cited in the ISR. It could have been easily conceived by a person skilled in the art, to apply the technique of selecting an application program by judging the response from an IC card described in document 3, to the IC card processor provided with a plurality of control programs of document 1.

apparently  
not the  
present  
specie

*This Page Blank (uspto)*

ITT  
091582495  
Translation

PATENT COOPERATION TRT

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

TECH CENTER

JAN 14 2001

RECEIVED

Applicant's or agent's file reference G953-PCT	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/409)
International application No. PCT/JP00/00977	International filing date (day/month/year) 21 February 2000 (21.02.00)	Priority date (day/month/year) 27 April 1999 (27.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 67/283, 69/14, B01J 23/40, C07B 61/00		
Applicant	SHOWA DENKO K. K.	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 November 2000 (21.11.00)	Date of completion of this report 07 May 2001 (07.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

This Page Blank (uspto)

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00977

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

 the international application as originally filed the description:pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_ the claims:pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_ the drawings:pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_ the sequence listing part of the description:pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4.  The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig. \_\_\_\_\_5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**This Page Blank (uspto)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/JP 00/00977

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	3, 4, 15-23	YES
	Claims	1, 2, 5-14	NO
Inventive step (IS)	Claims	3, 4, 15-23	YES
	Claims	1, 2, 5-14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-23	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Document 1: JP, 9-194427, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), July 29, 1997 (29.07.97), (Family: none)

Document 2: JP, 11-47597, A (Ube Industries, Ltd.), February 23, 1999 (23.02.99), (Family: none)

Document 3: JP, 10-120605, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), May 12, 1998 (12.05.98)

Document 4: JP, 6-279012, A (Tosoh Corporation), October 4, 1994 (04.10.94), (Family: none)

Claims 1, 2 and 15 to 14

The inventions disclosed in Claims 1, 2 and 5 to 14 lack novelty and do not involve an inventive step in the light of Document 1 cited in the international search report.

Document 1 discloses a method for producing saturated ester wherein an ester containing an unsaturated group such as allyl acetate or crotyl acetate is hydrogenated using a hydrogenation catalyst. Moreover, it would be easy for a person skilled in the art to set by way of experiment some of the reaction conditions, such as the reaction temperature or the reaction solvent, to those which are most appropriate for improving the reaction efficiency.

This Page Blank (uspto)

Claims 3, 4 and 15 to 23

The inventions disclosed in Claims 3, 4 and 15 to 23 are novel and involve an inventive step in relation to Documents 1 to 4 cited in the international search report.

None of Documents 1 to 4 discloses or suggests the feature of using hydrogenated ester as an equivalent to the inert solvent used in the hydrogenation reaction (namely, the reaction product) and the feature wherein the acid sites of the hydrogenation catalyst used are a specified numerical value ( $1.0 \times 10^{-1}$  mmol/g or less).

This Page Blank (uspto)

PCT

1623

世界知的所有権機関  
国際事務局

09582495

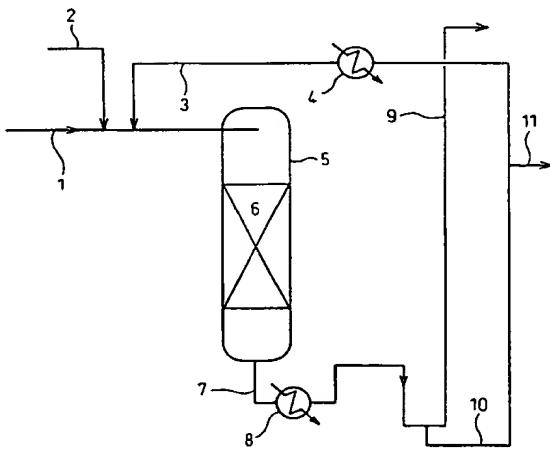


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C07C 67/283, 69/14, B01J 23/40, C07B 61/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/64852
		(43) 国際公開日 2000年11月2日(02.11.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00977		
(22) 国際出願日 2000年2月21日(21.02.00)		
(30) 優先権データ		
特願平11/118874 60/141,247	1999年4月27日(27.04.99) 1999年6月30日(30.06.99)	JP US
特願平11/193352 60/147,812	1999年7月7日(07.07.99) 1999年8月10日(10.08.99)	JP US
特願平11/284520 60/162,896	1999年10月5日(05.10.99) 1999年11月1日(01.11.99)	JP US
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)(JP/JP) 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大賀一彦(OHGA, Kazuhiko)(JP/JP) 藤本正幸(FUJIMOTO, Masayuki)(JP/JP) 内田 博(UCHIDA, Hiroshi)(JP/JP) 但馬恒男(TAJIMA, Tsuneo)(JP/JP) 〒870-0111 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社 大分工場内 Oita, (JP)		
(74) 代理人 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)		
(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)		
添付公開書類 国際調査報告書		

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HYDROGENATED ESTER, HYDROGENATION CATALYST FOR USE THEREIN, AND PROCESS FOR PRODUCING THE CATALYST

(54) 発明の名称 水素化エステルの製造方法、それに用いる水素化触媒および該触媒の製造方法



(57) Abstract

A process for highly selectively obtaining a hydrogenated ester which comprises hydrogenating an ester containing an unsaturated group having a specific structure. The hydrogenation reaction is conducted preferably after the ester as a starting material is diluted with an inert solvent and/or after the concentration of a carboxylic acid contained in the starting material is reduced to 1 wt.% or lower. The hydrogenation is preferably conducted using a catalyst which contains at least one metal selected among the elements in Groups 8, 9, and 10 of the Periodic Table and has acid sites in an amount of  $1.0 \times 10^{-1}$  mmol/g or smaller.

特定の構造を有する不飽和基含有エステルを水素化して、高選択的に水素化エステル類を得る方法。該原料たる不飽和基含有エステルを不活性溶媒で希釈するか、および／又は原料中に含まれるカルボン酸の濃度を、1 w t. %以下として水素化反応を行うことが好ましい。上記水素化に用いる触媒は、周期律表の8族元素、9族元素および10族元素の中から選ばれる少なくとも1種の金属を含有し、且つ酸点  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$  以下の触媒であることが好ましい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードーン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FJ	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英國	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴー
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	TT	トリニダッド・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴースラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 明細書

## 水素化エステルの製造方法、それに用いる水素化触媒および該触媒の製造方法

この出願は、米国出願番号 60/141,247 号（1999年6月30日）、米国出願番号 60/147,812 号（1999年8月10日）、および米国出願番号 60/162,896 号（1999年11月1日）に基づく出願の利益を主張する。

## 技術分野

本発明は、不飽和基含有エステルの水素化反応に基づく水素化エステルの製造方法、該方法に好適に使用可能な水素化触媒、および該触媒の製造方法に関する。

本発明は、更に詳しくは、不飽和基含有エステルを水素化触媒を用いて水素化反応を行い相当する水素化エステルを得るに際して、該水素化反応の副反応たる水素化分解に基づくカルボン酸の生成量を低減し、且つ、原料たる不飽和基含有エステルを高い転化率および高い選択性（ないし収率）で生成物たる水素化エステルに転化することが可能な水素化エステルの製造方法、該方法に好適に使用可能な水素化触媒、および該触媒の製造方法に関する。

本明細書において「（相当する）水素化エステル」とは、原料として使用する不飽和エステルの不飽和部分の全部又は一部を水素化することにより得られるエステルを意味する。従って、本明細書における「水素化エステル」とは、一般に「飽和エステル」と称されるものはもちろんのこと、原料たる不飽和エステルに複数の不飽和基が存在する場合には、その全てが水素化された物（いわゆる飽和

エステル)のみならず、その一部が水素化された物、およびそれら飽和エステル／不飽和エステルの混合物をも包含する。

例えば、原料たる不飽和基含有エステルとして酢酸アリルを用いた場合、相当する水素化エステルとは酢酸n-プロピルを指し、また、不飽和基含有エステルとして酢酸1,3-ブタジエニルを用いた場合は、相当する水素化エステルとは、酢酸n-ブチル、酢酸n-1-ブテニル、酢酸n-2-ブテニル、酢酸n-3-ブテニル、およびこれらの混合物を指す。

### 背景技術

従来より、飽和エステル類たる酢酸n-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸n-ブチル等は溶剤・溶媒や反応溶媒として多用され、工業上重要な化合物となっている。これらの飽和エステル類は、一般に、相当するアルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化を介して製造される。しかしながら、このようなエステル化反応系では、副生成物である水を系外に取り除かなければ、反応の平衡状態を生成物(エステル)側に傾けることができず、したがって工業的に有利な原料転化率や反応速度を得ることは困難である。

この問題点を解決するために、例えば特開平5-194318号公報を始めとするさまざまな提案がなされている。しかしながら、当該公報にもあるようにアルコールとカルボン酸とのエステル化を介するカルボン酸エステルの工業的な製造方法には、他の反応系を介するより複雑な反応装置や反応工程が必要となるという問題点がある。

更に、アルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化反応では、系内での水の生成が避けられない。しかしながら、水の蒸発潜熱は他の有機化合物の蒸発潜熱に比べて極端に大きいため、水の蒸

留による分離には多大のエネルギーを消費する等の困難性もある。

他方、エステルのアルコール部位にアリル基、メタリル基、ビニル基等の不飽和基を含有する不飽和基含有エステルは、相当するアルケンとカルボン酸との酸化的カルボキシル化反応等を介して、工業的に生産することができる。

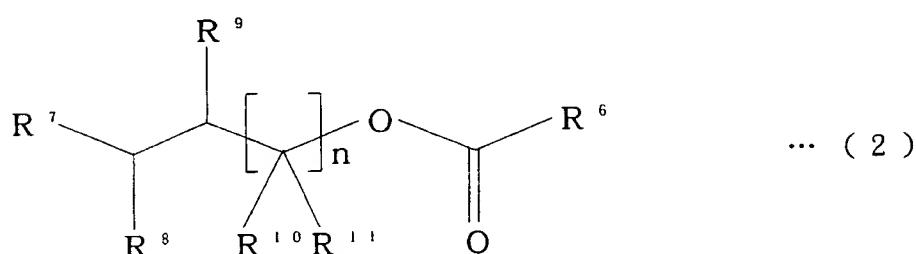
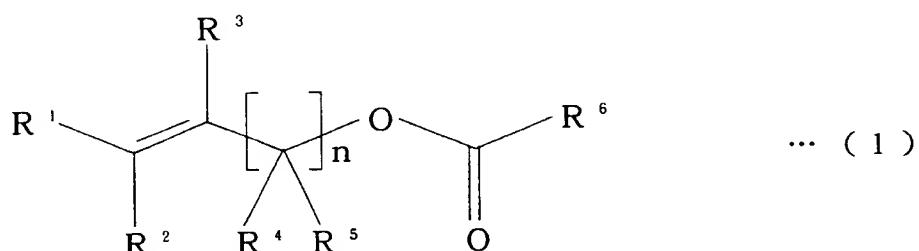
特に、パラジウム触媒の存在下、相当するアルケン、酸素およびカルボン酸を気相で反応させることによって不飽和基含有エステルを製造できることは周知であり、これに関する多くの公知文献がある（例えば、特公昭44-29046号公報、特公昭48-23408号公報、特公昭50-28934号公報、特開平1-197457号公報）。これらのうち、特開平1-197457号には、対応するオレフィンとカルボン酸との酸化的カルボキシル化反応を介して、極めて高収率、かつ高空時収率で不飽和基含有エステルを工業的に生産できると記載されている。

他方、上記した不飽和基含有エステルの一種たるアリル型エステルは、上記した相当するアルケンとカルボン酸との酸化的カルボキシル化反応の他に、アリル型クロリドと、カルボン酸やカルボン酸塩との反応、アリル型アルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化反応等を介して、工業的に生産することができるとされている。

従って、容易に入手できるこれらアリル型エステル等の不飽和基含有エステルに対して水素化反応を行い、相当する水素化エステル（特に飽和エステル）を製造する方法が種々検討されてきた。

不飽和基含有エステルの水素化反応に用いるべき水素化触媒としては、周期律表（国際純正および応用化学連合無機化学命名法改訂版（1989年）による、以下同じ）の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる金属が有効であることが従来から知られて

いる。他方、このような金属系触媒を用いる方法における問題点として、原料たる不飽和基含有エステルの水素化分解が指摘されている。すなわち、一般式（1）で示されるアリル型のエステルや、一般式（2）で示されるエノール型のエステルを、8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる金属を含有する触媒の存在下に水素化して飽和エステルを製造する際に、原料たる不飽和基含有エステルの水素化分解反応が起こり、相当するカルボン酸とアルカンとを副生成物として生成することが知られている（「接触水素化反応－有機合成への応用－」、東京化学同人、1987年4月10日発行、第1版第1刷、第116頁以降を参照）。



このような問題点を解決するために、エノール型のエステルの水素化分解反応を抑制する観点から、パラジウム金属を触媒に用いる方法が知られている（上記「接触水素化反応－有機合成への応用－」第116頁以降を参照）。また、アリル型のエステルの水素化分解反応を抑制する方法として、ロジウム金属を触媒に用いることも

知られている (W. F. Berkowitz, I. Sassen, P. S. Sampathkumar, J. Hrable, S. C. Choudhry, D. Pierce, Tetrahedron Lett., 1979年, 1641頁)。

しかしながら、本発明者らの実験によれば、上記触媒は、それぞれエノール型のエステルまたはアリル型のエステルのいずれか一方のエステルの水素化に対しては効果的に水素化分解反応を抑制することが可能である、これら両方の不飽和基含有エステルの水素化に対しては有効に水素化分解反応を抑制できるものではないことが判明している。

また、ニッケル系水素化触媒を使用して、不飽和基含有エステルから飽和エステルを製造する方法（特開平9-194427号公報）が開示されている。本公報によれば、パラジウム金属を触媒に用いる方法およびロジウム金属を触媒に用いる方法に比べて、ニッケル系水素化触媒を使用することにより効果的に水素化分解反応を抑制することが可能とされている。

しかしながら、本発明者らがこの方法による水素化反応を実際にやって、相当する飽和エステルの製造を試行したところ、ある程度ではあるが、相当するアルカンと相当するカルボン酸への分解反応（すなわち、原料の水素化分解反応）をも伴うことが判明した。

より具体的には、本発明者らの実験によれば、上記の特開平9-194427号の方法を用いた場合であっても、溶媒や反応溶媒として多用される飽和エステル類の製品規格に達するレベルの高純度な飽和エステルを簡便に得ることは困難であった。すなわち、一般に、飽和エステル類の製品規格として求められるカルボン酸量の許容量は50 ppm以下の濃度であり、かつ飽和エステルの純度は99.5質量%以上である。換言すれば、この水素化分解反応によるカルボン酸の発生は、飽和エステル類の製品品質上、非常に重要な

問題となる。また、一般に原料たる不飽和基含有エステル（例えば、酢酸アリル）と生成物である飽和エステル（例えば、酢酸n-プロピル）とを、簡単な蒸留により分離することは困難であるため、このような製品規格を達成するためには精密な多段蒸留が必須となる。

これらのこと考慮し、かつ反応後の精製工程を簡略化するためには、不飽和基含有エステルの転化率を99.8%以上にし、且つ副生成物として生成するカルボン酸の選択率を極力少なくし（カルボン酸の選択率は2.0%以下が望ましい）、かつ水素化エステル（特に飽和エステル）への選択率を高くする（飽和エステルの選択率は98.0%以上にする）ことが、極めて好ましいこととなる。

しかしながら、例えば上記した特開平9-194427号公報においては、ニッケル系水素化触媒を用いて不飽和基含有エステルから飽和エステルを製造する場合に、不飽和基含有エステルの転化率を99.8%以上にし、且つその際の飽和エステルとカルボン酸の選択率を、それぞれ98.0%以上、2.0%以下にすることが達成されたとの記述は無い。

本発明の目的は、不飽和基含有エステルの水素化反応によって、相当する水素化エステルを製造するに際して、水素化反応の副反応である水素化分解に基づくカルボン酸の生成を抑制し、効率的な水素化エステルの製造方法を提供することにある。

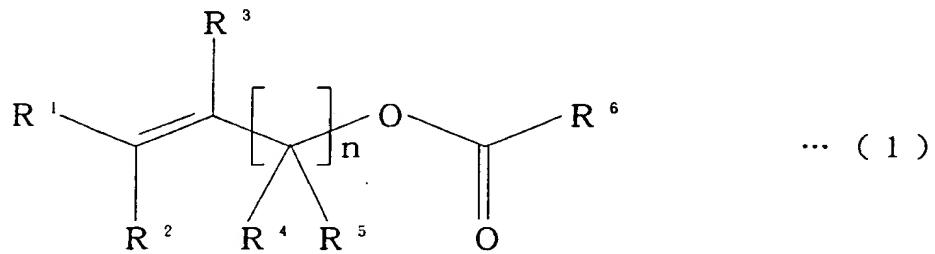
## 発明の開示

本発明者らは、上記問題を解決すべく、水素化触媒を用いた不飽和基含有エステルの水素化反応について鋭意検討を重ねた結果、水素化反応の原料たる不飽和基含有エステルないしはその中に含有される特定成分の濃度、または水素化触媒の特定のパラメータが、水

素化分解反応に極めて重要な関連性を有していることを見出した。

本発明者らは第一に、不飽和基含有エステルの水素化反応を反応に不活性な溶媒で希釈して行うことにより、殆ど水素化分解反応を伴わずに水素化エステル、特に飽和エステルが高収率で得られることを見出した。

本発明の一態様に基づく水素化エステルの製造方法は、上記知見に基づくものであり、より詳しくは、下記一般式（1）で示される不飽和基含有エステルを水素化触媒の存在下に水素化して相当する水素化エステルを製造するに際して、該不飽和基含有エステルを不活性溶媒で希釈して水素化反応を行うものである。



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、炭素数1～10の任意のアルキル基、炭素数1～10の任意のアルケニル基または水素原子を表し、各々同一であっても異なっていてもよく、アルキル基やアルケニル基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。R<sup>6</sup>は、炭素数1～10の任意のアルキル基であり、直鎖であっても分岐を有していてもよい。nは、0または1である。）

上記構成を有する本発明の製造方法は、上述したように本発明者らが先行技術の方法による水素化反応を実際に行って、相当する飽和エステルの製造を試行したところ、一般式（1）で示される不飽和基含有エステルを含有する原料液に対する不飽和基含有エステルの濃度によっては、相当するアルカンと相当するカルボン酸への分

解反応をも伴うことを見出したことに基づく。

ここに、本明細書において「相当するアルケン」とは、不飽和基含有エステルを酸化的カルボキシル化反応で生成する場合の原料であるアルケンを意味する。例えば、不飽和基含有エステルが酢酸アリルの場合、相当するアルケンとはプロピレンを指す。

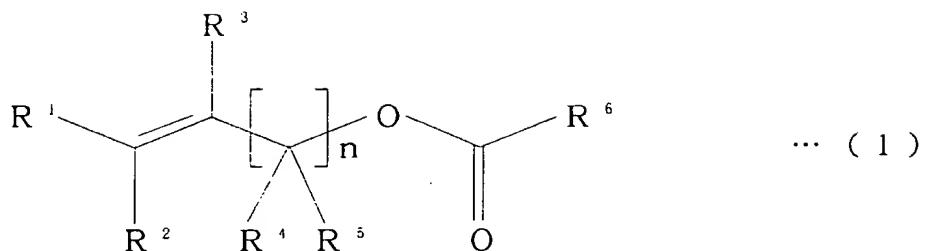
また、本明細書において「相当するアルカン」とは、不飽和基エステルの水素化反応の際に伴う水素化分解反応により生成するアルカンを意味する。例えば、不飽和基含有エステルが酢酸アリルの場合、相当するアルカンとは、プロパンを指す。

更に、本明細書において「不飽和基含有エステルを含有する原料液」とは、相当する水素化エステルの反応工程の原料として水素化反応に使用するために、リアクターに投入される不飽和基含有エステルを含有した液および／又はガスから、窒素やアルカン等の不活性ガスおよび水素ガスを除いたものを意味する。

これに対して、特開平9-194427号公報を始めとする公知文献においては、不飽和基含有エステルの水素化反応において、特に原料液に対する不飽和基含有エステルの濃度と、相当する飽和エステルの収率や選択率とについて記述されたものはない。

本発明者らはまた、アリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸の濃度が一定量を越えて存在する際には、水素化分解反応が促進されることを見出した。

すなわち、本発明の他の態様によれば、上記した一般式(1)で示されるアリル型エステル( $n = 1$ )に対して水素化触媒を用いて水素化反応を行い相当する水素化エステルを製造するに際して、一般式(1)で示されるアリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸の濃度が1wt.%以下である水素化エステルの製造方法が提供される。



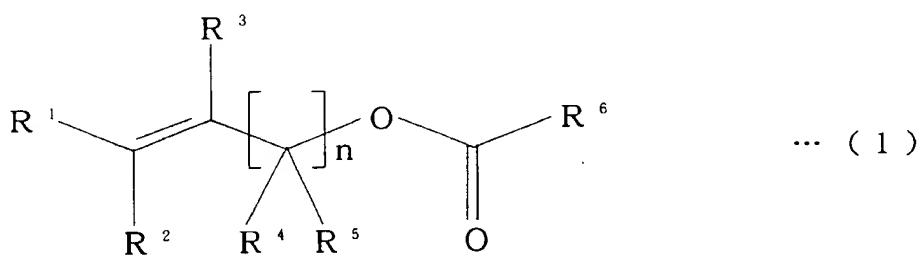
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、炭素数1～10の任意のアルキル基または水素原子を表し、各々同一であっても異なっていてもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。また、R<sup>6</sup>は、炭素数1～10の任意のアルキル基であり、直鎖であっても分岐を有していてもよい。)

他方、特開平9-194427号公報を始めとする公知文献においては、アリル型エステルの水素化反応において、特にアリル型エステルを含有する原料中のカルボン酸含有量と、相当する水素化エステルの収率や選択率とについて記述されたものはない。

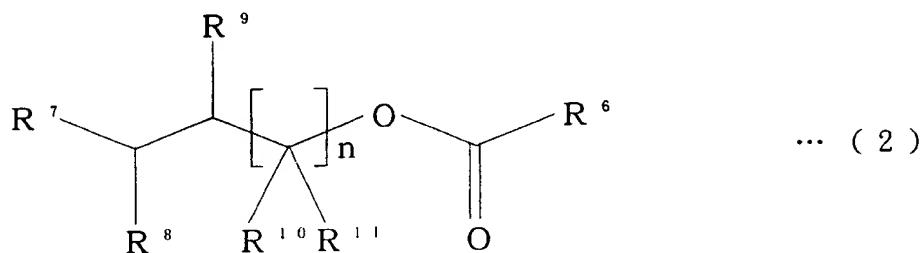
本発明者らはまた、不飽和基含有エステルの水素化反応に用いる触媒（特に該触媒の種々のパラメーター）に注目しつつ鋭意検討を重ねた結果、不飽和基含有エステルを水素化して相当する水素化エステルを製造する方法に用いるべき周期律表の8族元素、9族元素および10族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含有する触媒であって、該触媒のアンモニア-昇温脱着法（Temperature Programmed Desorption；以下「TPD法」と略す。）で測定した酸点が1.0×10<sup>-1</sup>mmol/g以下である際に、原料たる不飽和基含有エステルの分解反応を殆ど伴わずに水素化エステルが高収率で得られることを見出した。

本発明の更に他の態様に基づく水素化触媒は、一般式（1）で表される不飽和基含有エステルを水素化して一般式（2）で表される

水素化エステルを製造する方法に用いる周期律表の 8 族元素、9 族元素および 10 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含有する触媒であって、該触媒の酸点が  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmo}$   $1/g$  以下であるものである。



(式中、n は 0 または 1 を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルケニル基または水素原子を表し、R<sup>6</sup> は、炭素数 1 ~ 10 の任意のアルキル基を表す。)



(式中、n は 0 または 1 を表し、R<sup>6</sup> は、炭素数 1 ~ 10 の任意のアルキル基を表し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup> は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルケニル基または水素原子を表す。)

このように、周期律表の 8 族元素、9 族元素および 10 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含有する水素化触媒の酸点を少なくすることによって、エノール型のエステルやアリル

型のエステルの水素化反応の際に起きる水素化分解反応のいずれの場合も効果的に抑止でき、かつ高選択率で水素化が可能になるということに関する知見は、従来全く知られていなかった。

本発明によれば更に、以下の第1工程～第2工程からなることを特徴とする、上記水素化触媒の製造方法が提供される。

<第1工程>

金属化合物を、酸点が $1.0 \times 10^{-1}$ mmol/g 以下の担体に担持させ金属化合物を担持する担体を得る工程；

<第2工程>

第1工程で得た金属化合物を担持する担体の金属化合物を還元して、水素化触媒を得る工程。

更に、本発明によれば、上記の水素化触媒を用いて、一般式(1)で表される不飽和基含有エステルを水素化して、一般式(2)で表される水素化エステルを製造する水素化エステルの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の水素化エステルの製造方法を実施するための装置系の一態様を示すフローシートである。

図2は、本発明の実施例で用いたイオン交換樹脂処理のための装置系の一態様を示すフローシートである。

図中、各参照記号は以下の意味を有する。

1 … 不飽和基含有エステル供給管	2 … 水素ガス供給管
3 … リサイクル用水素化エステル供給管	4 … 加熱器
5 … 反応器	6 … 触媒充填層
7 … 反応器流通後の液の抜き出し管	8 … 冷却器
9 … フラッシュガス用配管	10 … 生成液流通用配

## 管

1 1 …生成液抜き出し用配管

2 1 …イオン交換樹脂への投入配管

2 2 …イオン交換樹脂

## 塔

2 3 …イオン交換樹脂層

2 4 …イオン交換樹脂からの排出配管

2 5 …蒸留塔への投入配管

2 6 …蒸留塔

2 7 …蒸留塔の塔底液排出配管

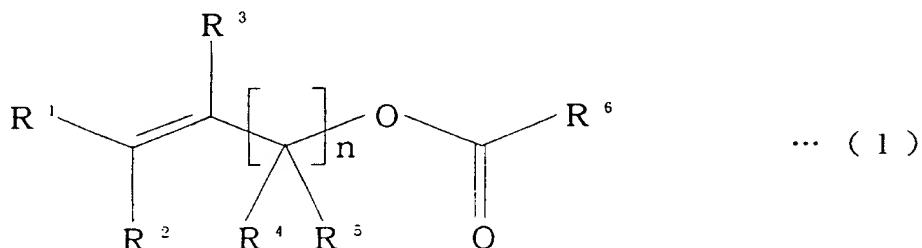
2 8 …蒸留塔の塔頂液排出配管

## 発明を実施するための最良の形態

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。以下の記載において量比を表す「部」および「%」は、特に断らない限り重量（ないし質量）基準とする。

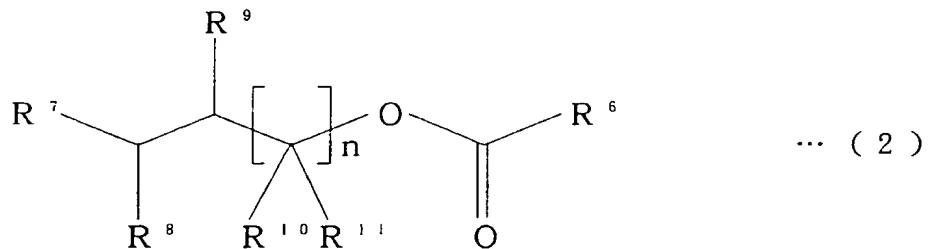
## （不飽和基含有エステル）

本発明の水素化エステルの製造方法においては、下記一般式（1）で表される不飽和基含有エステルを、水素化触媒の存在下で水素化して、相当する水素化エステルを得る。これにより、例えば下記一般式（2）で表される水素化エステルを生成物として得ることができる。



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> は、それぞれ独立に炭素数

1～10の任意のアルキル基、炭素数1～10の任意のアルケニル基または水素原子を表し、各々同一であっても異なっていてもよい、アルキル基やアルケニル基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。R<sup>6</sup>は、炭素数1～10の任意のアルキル基であり、直鎖であっても分岐を有していてもよい。nは、0または1である。)



(式中、nは0または1を表し、R<sup>6</sup>は、炭素数1～10の任意のアルキル基を表し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基または水素原子を表す。)

(不飽和基含有エステルの具体例)

本発明で好適に使用可能な一般式(1)のn=1に該当する不飽和基含有エステルの例としては、n=1でR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、及びR<sup>5</sup>がすべて水素原子であるアリルエステル；n=1でR<sup>3</sup>がメチル基でありR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、及びR<sup>5</sup>がすべて水素原子であるメタリルエステル；n=1でR<sup>1</sup>がメチル基でありR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、及びR<sup>5</sup>がすべて水素原子であるクロチルエステルを挙げることができ、また、n=0に該当する不飽和基含有エステルの例としては、n=0でR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>がすべて水素原子であるビニルエステル；n=0で、R<sup>1</sup>がビニル基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>がすべて水素原子である1,3-ブタジエニルエステル；n=0で、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>がメチル基でありR<sup>2</sup>が水素原子ある1-メチル-1-ブ

ロペニルエステルをも挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

上記した不飽和基含有エステルのより具体的な例としては、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、酢酸メタリル、プロピオン酸メタリル、酢酸クロチル、プロピオン酸クロチル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸1,3-ブタジエニル、プロピオン酸1,3-ブタジエニル等を好ましく使用することができ、特に好ましくは、酢酸アリル、酢酸メタリル、酢酸クロチル、酢酸1,3-ブタジエニルである。

後述するような酸点が酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下の水素化触媒を組合せる態様においては、 $n = 1$ の不飽和基含有エステル(1)の具体例として、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、酢酸メタリル、プロピオン酸メタリル、酢酸クロチル、プロピオン酸クロチル等を好ましく使用することができ、特に好ましくは、酢酸アリル、酢酸メタリル、酢酸クロチルを挙げることができる。また、 $n = 0$ の不飽和基含有エステル(1)の具体例として、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸1,3-ブタジエニル、プロピオン酸1,3-ブタジエニル、酢酸1-メチル-1-プロペニル、プロピオン酸1-メチル-1-プロペニル等を好ましく使用することができ、特に好ましくは、酢酸1,3-ブタジエニル、酢酸1-メチル-1-プロペニルを挙げることができる。

上記した不飽和基含有エステルが $n = 1$ のアリル型エステルであって、該アリル型エステルを含む原料中のカルボン酸含有量が1質量%以下の本発明の態様においては、好ましく使用できるアリル型エステルとして、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ がすべて水素原子であるアリルエステル、 $R^3$ がメチル基であり $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ がすべて水素原子であるメタリルエステル、 $R^1$ がメチル基

であり  $R^2$  、  $R^3$  、  $R^4$  及び  $R^5$  がすべて水素原子であるクロチルエステルが挙げられる。具体的には、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、酢酸メタリル、プロピオン酸メタリル、酢酸クロチル、プロピオン酸クロチル等が好ましく、特に好ましくは、酢酸アリル、酢酸メタリルである。

ここに、本明細書において「アリル型エステルを含有する原料」とは、相当する水素化エステルの合成反応工程の原料として水素化反応に使用するために、リアクターに投入されるアリル型エステルを含有した液および／又はガスから、窒素やアルカン等の不活性ガスおよび水素ガスを除いたものを意味し、「アリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸の濃度」とは、アリル型エステルを含有した液および／又はガスから、窒素やアルカン等の不活性ガスおよび水素ガスを除いたものに対するカルボン酸の濃度を意味する。例えば、リアクターに投入される液が酢酸アリル：酢酸  $n$  - プロピル = 1 : 10 (w t / w t) 混合液の場合、「アリル型エステルを含有する原料」とは、酢酸アリル：酢酸  $n$  - プロピル = 1 : 10 (w t / w t) 混合液を意味し、この場合のカルボン酸の濃度は酢酸アリル：酢酸  $n$  - プロピル = 1 : 10 (w t / w t) 混合液に対するものである。

本発明において、組成物中の組成比を求める方法は、後述するようなガスクロマトグラフィーの内部標準法により行うことが好ましい。

#### (水素化エステルの具体例)

生成物である上記一般式 (2) の  $n = 1$  に相当するエステルの具体例としては、酢酸アリルの水素化により生成する酢酸  $n$  - プロピル、プロピオン酸アリルの水素化により生成するプロピオン酸  $n$  - プロピル、酢酸メタリルの水素化により生成する酢酸イソブチル、

プロピオン酸メタリルの水素化により生成するプロピオン酸イソブチル、酢酸クロチルの水素化により生成する酢酸n-ブチル、プロピオン酸クロチルの水素化により生成するプロピオン酸n-ブチル等を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

また、同じく生成物である上記一般式(2)のn=0に相当する水素化エステルの具体例としては、酢酸ビニルの水素化により生成する酢酸エチル、プロピオン酸ビニルの水素化により生成するプロピオン酸エチル、酢酸1,3-ブタジエニルの水素化により生成する酢酸n-ブチル、酢酸3-ブテニル、及びこれらの混合物、プロピオン酸1,3-ブタジエニルの水素化により生成するプロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸3-ブテニル、及びこれらの混合物、酢酸1-メチル-1-プロペニルの水素化により生成する酢酸sec-ブチル、プロピオン酸1-メチル-1-プロペニルの水素化により生成するプロピオン酸sec-ブチル等を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

#### (不飽和基含有エステルの製法)

アリル型エステルを始めとする不飽和基含有エステルは、工業的には一般に、以下の3つの方法のいずれかにより製造することができる。この不飽和基含有エステルの製法の記載においては、その一様たるアリル型エステルの場合を例にとって説明する(したがって、この製法の記載においては、その趣旨に反しない限り、「アリル型エステル」を「不飽和基含有エステル」に拡張して解釈することができる)。

すなわち、第1の方法は相当するアルケン、酸素およびカルボン酸からなる混合ガスをパラジウム触媒の存在下で気相反応させる方法であり、第2の方法はアリル型クロリドとカルボン酸やカルボン酸の塩と反応させる方法であり、第3の方法はアリル型アルコール

とカルボン酸との縮合によるエステル化反応により製造する方法である。

本発明の原料に使用すべきアリル型エステルは、前記の第1～第3法のいずれの方法によって製造されたものであってもよい。

しかしながら、前記第2の方法により製造されたアリル型エステルにおいては、酸成分としてカルボン酸のみならず塩酸の発生の可能性があり、また、塩素含有化合物は、水素化触媒の活性低下の要因になる可能性がある。

また、前記第3の方法によりアリル型エステルを製造する場合には、一般に、副生成物である水を系外に取り除かなければ、反応の平衡状態を生成物（アリル型エステル）側に傾けることができず、工業的に有利な原料転化率や反応速度を得ることは困難である。そのため、エステル化反応を介するアリル型エステルの工業的な製造は、他の製造方法より複雑な反応装置や反応工程を必要とし、加えて、水の蒸留分離にも多大のエネルギーを消費する傾向がある。

これらの点からは、本発明の水素化エステルの製造方法においては、相当するアルケン、酸素およびカルボン酸からなる混合ガスをパラジウム触媒の存在下で気相反応させる（第1の方法）ことにより、工業的にも安価に製造可能なアリル型エステルを原料として用いた場合が有利である。

#### （ガス原料）

本発明の水素化エステルの製造方法において、反応系への供給ガスとしては、少なくとも水素を含むガスを用いる。水素以外にも、更に必要に応じて窒素または希ガスなどを希釈ガスとして使用することもできる。

本発明の水素化エステルの製造方法を実施するに際し使用可能な原料の水素ガスは特に制限されないが、通常は市販されているもの

で足り、一般的には高純度のものを用いることが好ましい。また、供給される水素ガスの量は、不飽和基含有エステルから目的とする水素化エステル（例えば、飽和エステル）を製造するのに必要な水素ガスの理論量以上であることが好ましいが、理論量の 1. 1 ~ 3. 0 倍の範囲であることが更に好ましく、理論量の 1. 1 ~ 2. 0 倍の範囲であることが特に好ましい。理論量に等しい、またはこれ未満の水素ガスの供給量では、水素化分解反応等の副反応が生じた場合に、該副反応に消費される分の水素量が本来の反応に不足する傾向が生ずる。また、水素ガスの供給量が、極端に多すぎる（例えば、理論量の 10. 0 倍を越える量）場合には、経済的に不利となる傾向が生ずる。

#### （水素化触媒）

本発明の不飽和基含有エステルから相当する水素化エステルを製造する際に使用される触媒としては、周期律表（国際純正および応用化学連合無機化学命名法改訂版（1989年）による、以下同じ）の 8 族元素、9 族元素、10 族元素の中から選ばれる元素を含有する触媒が好ましい。周期律表の 8 族元素、9 族元素、10 族元素の中から選ばれる元素には、例えば、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウムおよび白金が含まれる。好ましい元素としては、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、ニッケルが挙げられ、中でもパラジウム、ロジウム、ルテニウムが特に好ましい。

これらの周期律表の 8 族元素、9 族元素、10 族元素の中から選ばれる金属成分の原料化合物としては、硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸塩が一般的であるが、酢酸等の有機酸塩、水酸化物、酸化物または錯塩などを使用することもできる。

金属成分の原料化合物のより具体的な例としては、鉄化合物とし

ては、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等の無機化合物、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物が挙げられる。ルテニウム化合物としては、 $\text{RuCl}_3$ 等の無機化合物、 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物、ペンタアンミンルテニウムクロリド、トリルテニウムドデカカルボニル等の配位化合物が挙げられる。オスミウム化合物としては、 $\text{OsCl}_3$ 等の無機化合物が挙げられる。コバルト化合物としては、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CoSO}_4$ 等の無機化合物、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物が挙げられる。

ロジウム化合物としては、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 等の無機化合物、 $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物、テトラロジウム(III)ドデカカルボニル等の配位化合物が挙げられる。イリジウム化合物としては、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_4$ 等の無機化合物が挙げられる。ニッケル化合物としては、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NiSO}_4$ 等の無機化合物、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物が挙げられる。

パラジウム化合物としては、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ 等の無機化合物、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物、テトラアンミンパラジウム(II)クロリド等の配位化合物が挙げられる。白金化合物としては、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 、 $\text{PtCl}_2$ 等の無機化合物、 $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物を挙げることができる。

上記したうち、水素化分解反応の抑制と水素化反応の活性のバラ

ンスの点からは、好ましい金属化合物は、ルテニウム化合物、ロジウム化合物、パラジウム化合物である。

本発明の不飽和基含有エステルから相当する水素化エステルを製造する際に使用される水素化触媒は、元素（ないし化合物）単独でも、また必要に応じて担体に担持させてもよい。担体に担持した方が、例えば固定層反応装置を用いた場合に水素化触媒と不飽和基含有エステルとの接触工程で大きな金属表面積を得ることができる点から好ましい。

担体に担持された触媒の中でも特に、アルミナ担体上に担持された周期律表の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる元素（ないし該元素を含む化合物）が好ましく、更に周期律表の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる元素は、パラジウム、ロジウム、ルテニウムであることが特に好ましい。

#### （触媒の酸点）

本発明の水素化エステルを製造する方法において、水素化分解反応をより効果的に抑制する点からは、周期律表の8族元素、9族元素および10族元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する触媒において、該触媒のアンモニア-昇温脱着法（Temperature Programmed Desorption；以下「TPD法」と略す。）で測定した酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下であることが好ましい。

このように本発明において好適に使用可能な水素化触媒は、アンモニア-TPD法で測定した酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下である、周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素の中から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する水素化触媒であれば特に制限はない。

酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ より多い触媒を用いると、原

料たる一般式(1)で示される不飽和基含有エステルの水素化分解により生ずる、相当するカルボン酸の選択率が高くなる傾向がある。この酸点は、より好ましくは $0.5 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下であり、特に好ましくは $0.3 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下である。

触媒の酸点と水素化分解反応の起こり易さの理論的解釈は、現在のところ必ずしも明確ではないが、本発明者らの知見によれば、触媒上で水素化分解反応が起きる場合には、触媒上のラジカル開裂反応、 $S_N 1$ イオン反応、 $S_N i$ 型反応または $S_N 2$ 型反応のいずれかの機構が主として、または2種以上の機構が並行して進行すると推測される。このとき、本発明者らの知見によれば、触媒に酸点が多く存在すると、その酸が不飽和基含有エステルの酸素に吸着あるいは結合し、アルケニル基の末端炭素(エステルの酸素と結合している炭素)とエステルの酸素との間のC-O結合間の電子密度が減少することになり、その結果、ラジカル開裂反応も、 $S_N i$ 型反応もまた $S_N 2$ 型反応も生じ易くなり、水素化分解の割合が多くなると推測される。

#### (アンモニア-TPD法)

本発明においては、触媒中の酸点は、アンモニア-TPD法により測定することが好ましい。このアンモニア-TPD法について、以下に説明する。

まず、アンモニア分子を触媒に吸着させ、その後、昇温によりアンモニアを脱離させる。このとき、複数の吸着種が違った強さの吸着結合をもち、不可逆的吸着状態にある場合、触媒の温度を少しづつ増加させると、表面と弱く結合した吸着種から順次脱離する。吸着結合力の差が充分に大きい場合、この脱離反応は異なる温度域で起こり、脱離分子の再吸着が無い条件ではそれぞれの吸着種が区別できることになる。本発明においては、この原理に基づいて吸着分

子の脱離過程を解析することが好ましい（このようなアンモニア-TPD法の詳細については、雑誌「触媒」、触媒学会編、第24巻、No. 3、第225頁～230頁、昭和57年6月30日発行を参照することができる）。本明細書において酸点の測定には、真空排気型TPD装置を使用することが好ましい。

本明細書において酸点の値は、後述の実施例に記載の測定条件で測定した際の230°C～600°Cの範囲で脱離したアンモニア分子の数を、測定対象たるサンプルの使用量で割った値である。

上記した特定の酸点を有する水素化触媒は、周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素の中から選ばれる少なくとも1種の金属を含むことが好ましい。金属の具体例としては周期律表の8族元素には鉄、ルテニウム、オスミウム、9族元素にはコバルト、ロジウム、イリジウム、10族元素にはニッケル、パラジウムおよび白金等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましい金属としてはパラジウム、ロジウム、及びルテニウムの中から選ばれる少なくとも1種以上の金属である。

#### （担体）

本発明においては、上述したように、必要に応じて、水素化触媒担体を担体に担持させてもよい。この場合の担体としては、通常、触媒担持用の担体として用いられる物質（例えば、多孔質物質）を特に制限なく使用することが可能である。このような担体の好ましい具体例としては、シリカ（SiO<sub>2</sub>）、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）、珪藻土、カーボン、またはこれらの混合物等を挙げることができる。

取り扱いの簡便性の点からは、特に成形した担体上に担持された周期律表の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる元素が有利である。このような成形した担体の例としては、例えば、後

述するようなペレット状、球状等の種々の形状を有するものが挙げられる。

本発明において必要に応じて使用される担体の比表面積は特に制限されないが、触媒金属の良好な分散を容易とする点からは、高い比表面積を有するものが好ましい。より具体的には、B E T法による比表面積の値が  $10 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、更には  $30 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$  (特に、 $50 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) のものが好ましい。なお、本明細書において「B E T法による比表面積」とは、Brunauer, Emmett, およびTellerの3人によって導かれた吸着等温式を用いて求めた比表面積である (このB E T比表面積の詳細については、例えば、「実験化学講座7 界面化学」、丸善(株)、昭和43年8月10日発行、第3版、第3刷、第489頁以降の「11・5 触媒表面積決定法」の項の記述を参照することができる)。

また、担体の全細孔容積は、特に制限されないが、 $0.05 \text{ ml} / \text{g} \sim 6.5 \text{ ml} / \text{g}$ 、更には  $0.1 \text{ ml} / \text{g} \sim 5.0 \text{ ml} / \text{g}$  (特に  $0.5 \text{ ml} / \text{g} \sim 3.0 \text{ ml} / \text{g}$ ) であることが好ましい。なお、本明細書において「全細孔容積」とは、飽和蒸気圧における吸着量より求められた、試料1g当たりの細孔の全容積で定義される量である (この全細孔容積の詳細については、例えば、「触媒工学講座4 触媒基礎測定法」、(株)地人書館、昭和39年7月30日発行、初版、第69頁以降の「1・3・2 全細孔容積 (C) 飽和蒸気圧における吸着量より求める方法」の項の記述を参照することができる)。

(担体の形状)

本発明において使用可能な担体の形状は特に制限されず、公知の形状から適宜選択することが可能である。リアクター内圧の均一性

の点からは、ペレット状、球状、中空円柱状、スポーク車輪、および平行なフローチャネルを有する蜂の巣状の形のモノリス触媒担体または開放性孔系を有する発泡セラミックが好適に使用可能であり、造り方の簡便性を考慮すると、中でもペレット状、球状が好適に使用可能である。

本発明の水素化触媒の製造方法に使用される担体は、担体に担持した触媒を触媒層にばら積みした場合、圧力低下が過大になりすぎることなしに使用でき、かつばら積みした場合、ばら積みの総容量に比べて非常に高い幾何学的表面積を有することが好ましい。このような点からは、より具体的には、触媒担体が  $0.5 \text{ mm} \sim 5.0 \text{ mm}$  の範囲の外寸であることが好ましく、 $1.0 \text{ mm} \sim 4.5 \text{ mm}$  の範囲の外寸であることが更に好ましい。

#### (水素化触媒の製法)

本発明の水素化触媒の製造方法は特に制限されない。製造の簡便性の点からは、上記した特定の酸点を有する触媒は、以下の方法で製造することが好ましい。

このような水素化触媒の製造方法は、以下の第1工程および第2工程を少なくとも含む。

第1工程：金属化合物を、酸点が  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$  以下の担体に担持させて、金属化合物を担持する担体を得る工程；

第2工程：上記第1工程で得た金属化合物を担持する担体の金属化合物を還元して、水素化触媒を得る工程。

#### (第1工程)

上記した「第1工程」即ち、金属化合物を酸点が  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$  以下の担体に担持させることによって金属化合物担持担体を得る工程では、液体に溶解させた金属化合物を用いてこの操作を行うことが好ましい。金属化合物を溶解させる液体としては、

その金属化合物に対する溶解性が高く、且つ担体が吸収可能な液体（例えば、水性液）を用いることが好ましい。

本明細書において「水性液」とは、水を必須成分とする均一相の液をいう。金属化合物の溶解性の点からは、該水性液は、（水性液全体の質量を基準として）水を50%以上、更には75%以上含むことが好ましい。このような水性液の例としては、純水、種々の水溶液（例えば、酸性水溶液、アルカリ性水溶液）、および水と他の水溶性溶媒との混合液（例えば、純水とアルコールの混合液）等を挙げることができる。

#### （触媒の担持方法）

本発明における水素化触媒の担持方法は、特に制限されないが、公知の共沈殿（この共沈殿の詳細については、例えば「触媒工学講座5　触媒調製および試験法」、（株）地人書館、昭和40年9月30日発行、第8頁以降の「1・1・6沈殿の純度と共沈殿」の項を参照することができる）を利用する方法、エバボレーションやスプレー噴霧による強制担持法、含浸法（これらの方法の詳細については、例えば「接触水素化反応－有機合成への応用－」、東京化学同人、1987年4月10日発行、第1版第1刷、第5頁以降の「1・2・2含浸法」の項を参照することができる）を採用することが可能である。担体の金属化合物の担持状態をコントロールできる点から、中でも、含浸法、スプレー噴霧による強制担持法が特に好適に使用可能である。

更に、必要に応じて、金属化合物を担持する担体の金属化合物を、上記触媒の担持の際に使用した液体に不溶化する工程を設けても良い。該不溶化工程を設けることにより、金属化合物の溶出を防止できるという利点が得られる。この際に使用可能な不溶化方法としては特に制限はないが、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  や  $\text{Ba(OH)}_2$

等の塩基性物質を添加して、酸化物あるいは水酸化物に変換し不溶化させることが好ましい。

また、触媒を担体に担持させた後、必要に応じて水洗し20°C~250°Cで乾燥させても良い。該水洗化工程を設けることにより、過剰の塩基性物質等を除去できるという利点が得られる。

#### (第2工程)

次に、上記した第2工程即ち、第1工程で得た金属化合物を担持する担体の金属化合物を還元して、水素化触媒を得る工程について説明する。

該第2工程で行われるは特に制限されず、公知の還元方法から適宜選択することが可能である。この還元方法の具体例としては、公知の液相還元処理、例えばNaBH<sub>4</sub>、やヒドラジン等の還元剤を使用した液相還元処理や公知の気相還元処理、例えば水素気流下で加熱する気相還元処理を挙げることができるが、これらに限定されるものではない（この還元方法の詳細については、例えば特開平7-89896号公報を参照することができる）。

#### (担持量)

本発明において、周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素の中から選ばれる金属成分の担体への担持量は、特に制限されない。周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素の中から選ばれる金属のコストや触媒活性の点からは、（触媒全体の質量を基準として）0.01質量%~20質量%の範囲になるように調整することが好ましく、0.1質量%~10質量%の範囲であることが更に好ましい。

#### (不活性な溶媒による希釈)

本発明の水素化エステルの製造方法においては、反応温度が低い方が水素化分解反応の抑制が容易な点、および水素化に伴う発熱量

が極めて大きい（例えば、酢酸アリル 1 kg の水素化に伴う発熱量が、 1607 kJ である）点を考慮した場合には、不飽和基含有エステルのみを反応させるとその水素化に伴う発熱のため、反応系内の発熱により温度が上昇し、これが原因となって水素化分解反応が促進される可能性がある。本発明において、この極端な温度上昇を抑制する点からは、不飽和基含有エステルを水素化反応に不活性な溶媒で希釈したものを、不飽和基含有エステルを含有する「原料液」として水素化反応を行うことが好ましい。ここに、「不活性溶媒」とは、本発明における不飽和基含有エステルの水素化反応に実質的に影響を与えない溶媒をいう。

不飽和基含有エステルを不活性溶媒で希釈したものを、不飽和基含有エステルを含有する原料液として使用して水素化反応を行う様における不飽和基含有エステルの濃度は、 1 wt. % ~ 50 wt. % の範囲であることが好ましく、更に好ましくは 3 wt. % ~ 30 wt. % であり、最も好適には 5 wt. % ~ 15 wt. % の範囲である。

不飽和基含有エステルの濃度が 1 wt. % 未満では、発熱による極端な温度上昇は充分に抑制できるものの、不飽和基含有エステルの濃度が低くなりすぎ、その結果、生産性が低くなる傾向がある。他方、不飽和基含有エステルの濃度が 50 wt. % を越えると、発熱による極端な温度上昇を充分に抑制することの困難性が増大し、更に、断熱式の液相反応（特に、断熱式の気液 2 相流の液相反応）では反応器内の温度を制御できなくなる（例えば、反応器の温度を 0 °C ~ 200 °C の好適な範囲に制御できなくなる）可能性が増大する傾向がある。

#### （水素化反応に不活性な溶媒）

上記した様に用いるべき「水素化反応に不活性な溶媒」は、特

に制限されないが、水素化反応を受けにくいという点からは、C=C結合を有さない有機溶媒が好ましい。この不活性溶媒として、本発明の水素化反応により生成した水素化エステルのリサイクルを利用する場合、その一部にC=C結合を有するエステルが残存する可能性が考えられるが、本発明の水素化反応の制御に実質的に支障を生じない限り、特に問題はない。このような点からは、リサイクルの場合においてもC=C結合の全てが水素化された、いわゆる飽和エステルであることが好ましい。

上記した不活性な溶媒としては、より具体的には、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソプロピル等の飽和エステル類、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等のハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル等のエーテル類；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール等のアルコール類；N-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類を挙げることができる。これらの中でも、水素化反応を受けにくくかつ、不飽和基含有エステルの水素化分解反応を起こしにくいう点からは、飽和エステル類、炭化水素類、ケトン類が好適に使用可能である。

#### (生成物)

本発明により、不飽和基含有エステルを水素化する際に、水素化分解反応を抑制することが可能な水素化触媒を得ることができ、更に、その触媒を用いて、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソ

プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸sec-ブチル等の水素化ないし飽和エステルを得ることができる。

(反応形態)

本発明の水素化エステルの製造方法における反応形態は、気相反応、液相反応のいずれでも可能である。

(気相反応)

まず、気相反応の場合について説明する。

気相反応の場合の反応装置の構造形式は、固定層型反応装置、移動層型反応装置、流動層型反応装置等の使用が可能であるが、固定層反応装置が最も一般的である（このような反応装置の詳細については、例えば、橋本健治著「反応工学」、200頁～204頁、（株）培風館、1979年発行を参照することができる）。

しかしながら、気相反応の場合には、以下のことを考慮することが好ましい。

一般に、水素化に伴う発熱量は極めて大きい（例えば、酢酸アリル1kgの水素化に伴う発熱量が、約1607kJである）。一方、気相反応の場合は、反応器への反応物質の投入温度を沸点以上にすることとなる。この場合、空時収率を高くしようとすると、水素化に伴う発熱量が増加し反応器内の温度が好適な反応温度（例えば200°C）を越えて上昇し、水素化分解反応が加速してしまう恐れがある。この対策として、空時収率を低くし発熱量を抑制するか、あるいは冷却等による温度制御が挙げられる。この点、液相反応の場合には反応器への反応物質の投入温度が沸点より低くすることができ、したがって好適な反応温度（例えば200°C以下）に保ち易

いという利点がある。

(液相反応)

次に、液相反応の場合について説明する。

液相反応の場合における反応装置の構造形式の具体例としては、固定層型、流動層型、攪拌槽型等の反応装置を挙げることができる（このような反応装置の詳細については、例えば、橋本健治編「工業反応装置－選定・設計・実例－」、4頁～34頁、（株）培風館、1984年発行を参照することができる）。反応後の触媒と生成物の分離の容易性の点からは、これらの反応装置の中で固定層型反応装置が最も好ましい。本発明における「固定層型反応装置」とは、触媒を固定層に充填した流通反応装置であり、その具体例としては、例えば、上記文献「工業反応装置－選定・設計・実例－」の4頁～7頁に記載されている装置を挙げることができる。

本発明の水素化エステルの製造方法では、水素ガスを使用するため、固定層型反応装置を用いた液相反応での流体の流れ方は、原料を含む液体と水素ガスを含む気体の2相流である。気液2相流の場合には、原料の気体と液体の流れ方から、気液向流、気液下向並流、気液上向並流の3つの方式に分けられ、本発明では、そのいずれも使用可能であるが、反応に必要な水素と触媒が効率的に接触できる点からは、気液下向並流式が最も好ましい。

上述したことを総合すると、水素化分解を抑制しつつ空時収率を高くする点からは、最も好ましい反応形態は、気液2相流の液相反応であり、その流体の流れ方は気液下向並流式であることとなる。

更に、気液2相流の液相反応を行う場合の、反応系内の発熱による温度上昇が原因で起きる水素化分解反応を抑制する点からは、上述したように、不活性溶媒で不飽和基含有エステルを希釈し、該希釈液を反応液として使用して、断熱系液相反応で水素化反応を行う

ことが好ましい。その理由は、反応液中の不飽和基含有エステルの濃度を低くすることにより、反応器を冷却する等の措置が必須でなくなるからである。

(反応装置)

本発明に使用可能な反応装置は特に制限されないが、固定層反応装置を用いる気液下向並流式の反応形態が用いられる場合には、冷却用ジャケット付き反応器や冷却用ジャケット付きの多管式反応装置、断熱式反応装置等を使用することが好ましい。反応器の建設コストや不飽和基含有エステルの転化率等の点からは、断熱式反応装置が好ましい。

(リサイクル)

上述したように、本発明においては、不飽和基含有エステルの水素化反応により生成した相当する水素化エステル（特に飽和エステル）を必要に応じてリサイクルしてもよい。このようなリサイクルの実施形態としては、例えば図1に示したようなプロセスが挙げられる。もちろん、図1のプロセスは本発明の実施態様の一例に過ぎず、何らこれに限定されるものではない。

図1を参照して、反応器（5）から出た水素化エステルは、生成液通用配管（10）を経て、リサイクル用水素化エステル供給管（3）と生成液抜き出し用配管（11）に任意の割合で分流することが出来る。このリサイクル用と生成液抜き出し用との流量の割合に特に制限はなく、反応器（5）の不飽和基含有エステルの希望する入り口濃度により任意に定めることが出来る。

従って、不活性溶媒として反応器（5）から出た水素化エステルをリサイクルして用いない場合は、その全てを生成液抜き出し用配管（11）から取り出すこともできる。また、逆に反応器（5）から出た水素化エステルの全量をリサイクルして用いることも可能で

ある。更に、必要に応じて、外部から他の不活性溶媒を追加することも可能である。

#### (反応温度)

本発明の水素化エステルの製造方法における反応温度は、本発明の趣旨に反しない限り特に制限されない。本発明における適切な反応温度は、原料の種類によって異なる場合もあるが、0°C～200°Cの範囲が好ましく、40°C～150°Cの範囲が特に好ましい。反応が0°C未満では充分な反応速度が得られにくくなる傾向があり、また200°Cを越えると、水素化分解が進行し易くなる傾向がある。

なお、本明細書で、不飽和基含有エステルから相当する水素化エステルを製造するときに記載した反応温度の定義は、水素化反応時の反応器内の任意の場所の温度である。例えば、断熱式の液相反応の場合には、水素化に伴う発熱量が大きいため、反応器入口と反応器出口の温度は大きく異なるが、この場合には、反応器入口から反応器出口までのすべての場所のいずれかの温度を指す。

本発明においては、断熱式の固定層反応装置を用いた場合には、少なくとも反応器入口（触媒層の最上部）、反応器出口（触媒層の底部）の位置で、測定機器として熱電対を使用した温度計を用いて反応温度を計測することが好ましい。

#### (反応圧力)

本発明における反応圧力は、気相反応の場合は常圧でも充分な活性が得られる。このため常圧で実施することが好ましい。しかしながら、アリル型エステルが200°C以下の温度で気化できる程度の加圧であれば、必要に応じて加圧条件で反応を加速することも可能である。

一方、気液2相流の液相反応の場合は溶存水素濃度を確保する点

からは、通常は加圧することが好ましい。気液2相流の液相反応で反応器内の水素濃度を充分に確保する点からは、原料の気体と液体の流れ方は前記したように気液下向並流方式が好ましい。

気液2相流の液相反応の場合、反応圧力は、0.05 MPa～1.0 MPa（ゲージ圧）の範囲であることが好ましく、更に好ましくは0.3 MPa～5 MPa（ゲージ圧）の範囲である。反応圧力が0.05 MPa（ゲージ圧）未満では、水素化反応が充分に促進されにくい傾向があり、他方、反応圧力が10 MPa（ゲージ圧）を越えると、水素化分解反応の選択性が大きくなる傾向がある。

反応器内の水素濃度を充分に確保する点からは、前記したように、気液下向並流式の反応形態が最も好ましい。

（アリル型エステルを水素化原料とする態様）

相当するアルケン、酸素およびカルボン酸からなる混合ガスをパラジウム触媒の存在下で気相反応させることにより製造されたアリル型エステルを水素化原料として用いる本発明の態様の詳細な説明として、該方法により酢酸アリルを製造する場合を例に説明する。

まず、プロピレン、酸素および酢酸からなる混合ガスをパラジウム触媒の存在下、気相のまま通過させ、酢酸アリルを製造し、該酢酸アリルを水素化して酢酸n-プロピルを得る場合、原料となる可能性のある酢酸アリルを含有する液の抜き出し場所は大きく2通りのものが可能である。

（1）プロピレン、酸素および酢酸からなる混合ガスをパラジウム存在下、気相のまま通過させ酢酸アリルを合成する場合、得られた反応生成ガスを冷却して非凝縮成分と凝縮成分に分離し、その凝集成分である反応粗液を蒸留し、塔頂から酢酸アリルを得る。そして、塔底から得た酢酸は、後述するように酢酸アリルの原料としてリサイクルできる。このとき、非凝集成分除去工程で酢酸アリルの

蒸発を抑制するために、必要に応じてスクラバーで酢酸を降らしてもよい。

(2) プロピレン、酸素および酢酸からなる混合ガスをパラジウム存在下、気相のまま通過させ、酢酸アリルを合成する場合、得られた反応生成ガスを冷却して非凝縮成分と凝縮成分に分離し、その凝集成分である反応粗液をそのまま水との加水分解反応に使用し、アリルアルコールと酢酸を得る。このとき加水分解反応は平衡反応であるため、酢酸アリルは残存する。よって、加水分解反応後の反応粗液を蒸留し、塔頂からアリルアルコール、酢酸アリルおよび水の共沸組成物を得る。そして、塔底から得た酢酸は後述するように酢酸アリルの原料としてリサイクルできる。塔頂からのアリルアルコール、酢酸アリルおよび水の共沸組成物は冷却して油相と水相を相分離させ、油相から酢酸アリルを得る。

前記した(1)および(2)の2つの方法のどちらの場合にも、蒸留すべき反応粗液には、通常、多量の酢酸が混在しているため、その運転条件によっては、得られた酢酸アリル中に酢酸が不純物として混入する可能性がある。上述したように、水素化分解反応を効果的に抑制する点からは、アリル型エステル(一般式(1)において $n = 1$ )を含有する原料中のカルボン酸は一定濃度以下であることが好ましい。

#### (アリル型エステル中のカルボン酸濃度)

本発明者らの研究によれば、アリル型エステルを含有する原料中のカルボン酸濃度と、アリル型エステルの水素化反応での副生成物である相当するカルボン酸の選択率との関係については、カルボン酸濃度が高くなると水素化反応によるカルボン酸の選択率も高くなることが判明している。更に、本発明者らの研究によれば、このようなカルボン酸濃度またはカルボン酸の選択率の増大は、場合によ

っては水素化反応用触媒の活性の低下につながる可能性があることも判明している。

これらの点から、本発明においては、アリル型エステルの水素化反応での水素化分解によるカルボン酸への選択率を低く押さえることが可能な点からは、アリル型エステルを含有する原料中のカルボン酸濃度は 1 w t. % 以下である  $k$  とが好ましい。このカルボン酸濃度は、より好ましくは 0. 5 w t. % 以下であり、特に好ましくは、0. 3 w t. % 以下である。

アリル型エステルを含有する原料中のカルボン酸濃度と水素化分解反応の起こり易さの理論的解釈は現在のところ必ずしも明確ではないが、本発明者らの知見によれば、触媒上で水素化分解反応が起きた場合には、触媒上のラジカル開裂反応、  $S_N 1$  イオン反応、  $S_N i$  型反応または  $S_N 2$  型反応のいずれかの機構が主として、または 2 種以上の機構が並行して進行すると推測される。このとき、本発明者らの知見によれば、アリル型エステルを含有する原料中にカルボン酸が多く存在すると、カルボン酸がアリル型エステルの酸素に吸着あるいは結合し、アルケニル基の末端炭素（エステルの酸素と結合している炭素）とエステルの酸素との間の C—O 結合間の電子密度が減少することになり、その結果、ラジカル開裂反応も、  $S_N i$  型反応もまた  $S_N 2$  型反応も起こり易くなり、水素化分解の割合が多くなると推測される。

パラジウム触媒の存在下、プロピレン、酸素および酢酸を気相で反応させることによって得られる酢酸アリル中の酢酸濃度を減少させる方法としては、前記（1）または（2）の方法で得られた酢酸アリルを再蒸留し酢酸を除去するか、または、活性アルミナや活性炭中を流通させ吸着させることによって酢酸を除去する等の方法を用いることができる。

## (アリル型エステルの製法)

アリル型エステルの製造触媒としては、相当するアルケン、酸素、カルボン酸から気相でアリル型エステルを製造可能な一般的なパラジウム触媒を使用することができる。反応性の向上の点からは、パラジウム触媒にアルカリ金属のカルボン酸塩を添加したものを使用することが好ましい。

また、アリル型エステルの製造は、触媒を適当な反応器に充填し $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で、反応圧力は常圧 $\sim 3.0 \text{ MPa}$ （ゲージ圧）、好ましくは $0 \text{ MPa} \sim 1.0 \text{ MPa}$ （ゲージ圧）の圧力下で反応を行うことが好ましい。供給されるカルボン酸は、アリル型エステルに使用された量と工程中の損失量に相当する量のみを新しく追加して所望の反応仕込み組成にすることが好ましい。

この際、水素等の原料ガスの組成は幅広く変えることが可能であるが、爆発範囲外の組成とすることが好ましい。また、原料ガスに対する希釈ガスとして、窒素などの不活性ガスを用いてもよく、更にプロパン等の飽和炭化水素が存在していても良い。

アリル型エステル製造用の反応装置の構造形式は、固定層型反応装置、移動層型反応装置、流動層型反応装置等の使用が可能である（このような反応装置の詳細については、例えば、橋本健治著「反応工学」、200頁～204頁、（株）培風館、1979年発行を参照することができる）。反応後の液の精製の点からは、耐食性を有する反応管（例えば、SUS316製の反応管）に前述の触媒を充填した固定層型反応装置を採用することが実用上有利である。

アリル型エステルの加水分解反応は、酸触媒や酸性イオン交換樹脂を用いて、公知の方法により行うことができる。

### 実施例

以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の転化率、選択率、収率の定義は下記式による。

$$\text{転化率} (\%) = \frac{\text{反応で消費された不飽和基含有エステルのモル数}}{\text{反応器に仕込まれた不飽和基含有エステルのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率} (\%) = \frac{\text{生成した水素化エステルまたは副生成物のモル数}}{\text{反応で消費された不飽和基含有エステルのモル数}} \times 100$$

$$\text{収率} (\%) = \frac{\text{生成した水素化エステルのモル数}}{\text{反応器に仕込まれた不飽和基含有エステルのモル数}} \times 100$$

各組成物の各組成比は、ガスクロマトグラフィー (G C) により求めた。そのときの測定条件を以下に示す。

#### (G C 条件)

機器 : G C - 1 4 B (島津科学 (株) 製)

検出器 : 水素炎イオン化検出器

測定方法 : 内部標準法 (内部標準物質 : 酢酸 n - ブチル)

インジェクション温度 : 2 2 0 °C、

昇温条件 : 4 0 °Cで1 0 分間保持し、その後1 0 °C／分で昇温し、1 5 0 °Cで1 0 分間保持する。

使用カラム ; D B - W A X (J & W社製)、内径0. 2 5 m m、長さ3 m

#### 例 1 A - 1

(原料の不活性溶媒による希釈)

図1に示すようなフローで、内径2 0 m m ϕのステンレス製円筒型反応器5 (内容積 : 約1 3 0 m l) に、水素化触媒として担持型パラジウム触媒 (直径3 m m球、シリカ担体、パラジウム含量0.5 %、比表面積3 0 0 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット (株) 製)

130 ml を充填して触媒充填層 6 とし、反応器 5 内の圧力を水素で 2.0 MPa (ゲージ圧) に調節した。この反応器 5 の上部から、リサイクルした酢酸 n-プロピル (水素化エステル) : 酢酸アリル (不飽和基含有エステル) = 12.9 : 1 (wt/wt) の混合液を 40 °C の温度として、不飽和基含有エステル供給管 1 から 550 ml/hr の速度で反応器 5 内に流通させ、また、水素を水素ガス供給管 2 から 18.6 Nl/hr の速度で反応器 5 内に流通させた (固定層型、気液下向並流式)。反応器 5 の出口 (触媒層の底部) の温度は 97.5 °C であった。

なお、希釈用の酢酸 n-プロピルは、図 1 に記したプロセスフローにより、生成物の一部を抜き出し管 7 から抜き出して、リサイクル用水素化エステル供給管 3 から反応器 5 へリサイクルして用いた。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC-14B、水素炎イオン化検出器) を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

〔表1〕

	使用した不飽和基 含有エスチルの種類	水素化エスチルの種類		カルボン酸の種類
		転化率 (%)	選択率 (%)	
例 1A-1	酢酸アリル	99.8	99.3	酢酸 n-プロピル 99.1 0.6
例 1A-2	酢酸アリル	100.0	99.1	酢酸 n-プロピル 99.1 0.8
例 1A-3	酢酸メタリル	99.8	98.8	酢酸 イソブチル 98.6 1.1
例 1A-4	酢酸クロチル	100.0	98.8	酢酸 n-ブチル 98.8 1.1
例 1A-5	酢酸アリル	100.0	94.0	酢酸 n-プロピル 94.0 5.9
例 1A-6	酢酸1,3-ブタジエニル	100.0	99.1	酢酸 n-ブチル 99.1 0.8
例 1A-7	酢酸アリル	100.0	99.3	酢酸 n-プロピル 99.3 0.6
例 1B-1	酢酸アリル	100.0	96.0	酢酸 n-プロピル 96.0 3.9
例 1B-2	酢酸アリル	100.0	95.0	酢酸 n-プロピル 95.0 4.9
例 1B-3	酢酸メタリル	100.0	93.0	酢酸 イソブチル 93.0 6.9
例 1B-4	酢酸クロチル	100.0	93.0	酢酸 n-ブチル 93.0 6.9
例 1B-5	酢酸アリル	100.0	90.0	酢酸 n-プロピル 90.0 9.9
例 1B-6	酢酸1,3-ブタジエニル	100.0	95.0	酢酸 n-ブチル 95.0 4.9
例 1B-7	酢酸アリル	100.0	96.0	酢酸 n-プロピル 96.0 3.9

例 1 A - 2

例 1 A - 1 で用いた担持型パラジウム触媒（シリカ担体、直径 3 mm 球、パラジウム含量 0.5%、比表面積 300 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml に代えて、水素化触媒として担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm × 長さ 3 mm ペレット、パラジウム含量 0.3%、比表面積 100 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml を用い、且つ、反応器内の温度を例 1 A - 1 で用いた 2.0 MPa（ゲージ圧）に代えて 0.9 MPa（ゲージ圧）とした以外は例 1 A - 1 と同様の方法で、不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 97.5 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

例 1 A - 3

例 1 A - 1 で用いた担持型パラジウム触媒（シリカ担体、直径 3 mm 球、パラジウム含量 0.5%、比表面積 300 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml に代えて、水素化触媒として担持型ルテニウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm × 長さ 3 mm ペレット、ルテニウム含量 0.5%、比表面積 100 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml を用い、且つ、例 1 A - 1 で用いた原料たる酢酸アリルと酢酸 n-プロピルの混合液を、それぞれ酢酸メタリルと酢酸イソブチルの混合液とした以外は、例 1 A - 1 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 95.5 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器

) を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

例 1 A - 4

例 1 A - 1 で用いた担持型パラジウム触媒（シリカ担体、直径 3 mm 球、パラジウム含量 0.5%、比表面積 300 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml に代えて、触媒として担持型ロジウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm × 長さ 3 mm ペレット、ロジウム含量 0.5%、比表面積 100 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml を用い、且つ、例 1 A - 1 で用いた原料たる酢酸アリルと酢酸 n - プロピルの混合液を、それぞれ酢酸クロチルと酢酸 n - ブチルの混合液とした以外は、例 1 A - 1 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 95.5 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC - 14B、水素炎イオン化検出器）を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

例 1 A - 5

例 1 A - 1 で用いた担持型パラジウム触媒（シリカ担体、直径 3 mm 球、パラジウム含量 0.5%、比表面積 300 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml に代えて、触媒としてラネニッケル触媒（Ni 含量 70%、Al 含量 30%、商品名；R - 222 L、日興リカ（株）製）130 ml を用い、且つ、反応器内の圧力を例 1 A - 1 で用いた 2.0 MPa（ゲージ圧）に代えて、0.9 MPa（ゲージ圧）とした以外は、例 1 A - 1 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 97.5 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC - 14B、水素炎イオン化検出器

) を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

#### 例 1 A - 6

例 1 A - 1 で用いた担持型パラジウム触媒（シリカ担体、直径 3 mm 球、パラジウム含量 0.5%、比表面積 300 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml に代えて、触媒として担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm × 長さ 3 mm ペレット、パラジウム含量 0.3%、比表面積 100 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml を用い、且つ、例 1 A - 1 で用いた酢酸アリル：酢酸 n-プロピル = 12.9 : 1 (wt / wt) の混合物に代えて、酢酸 1, 3-ブタジエニル：酢酸 n-ブチル = 20 : 1 (wt / wt) とした以外は、例 1 A - 1 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 105 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

#### 例 1 A - 7

##### （水素化触媒（1）の製造）

予め 80 ml の水に溶解した 1.66 g の Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>（田中貴金属工業（株）製）（水溶液 A）を 1 リットルのフラスコ内に導入した。このフラスコに、200 g の γ-アルミナ球（日揮ユニバーサル（株）製、商品名 NST-3；酸点 5.6 × 10<sup>-3</sup> mm<sup>0.1</sup> / g、平均直径 3.2 mm、比表面積 165 m<sup>2</sup> / g、全細孔容積 0.90 ml / g）を加え、水溶液 A の全量を γ-アルミナに吸収させた。

これとは別に、ビーカーに Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 2.63 g を計り取り、ここに純水 100 g を加えて溶解して水溶液 B を調製

した。

この水溶液 B を調製したビーカーに、上記で得た水溶液 A を吸収した  $\gamma$ -アルミナを加え、室温で 20 時間静置した。次いでこれに對して、攪拌しつつ室温下で、除々にヒドラジン 1 水和物 12.9 g を加えた。ヒドラジン 1 水和物を添加した後、更に 4 時間攪拌した。その後触媒をヌッチャエを用いた濾過により分離し、通水可能なガラス容器を用いて該触媒を通して 48 時間純水を約 60 ml / 分程度の流量で流通させた後、空気気流下 110 °C で 4 時間乾燥し、水素化触媒 (1) を得た。

このようにして得た水素化触媒 (1) の酸点を、後述するアンモニア - TPD 法で分析したところ、酸点は  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$  であった。

以下に、ここで用いたアンモニア - TPD 法の測定条件を記す。

測定機器：自動昇温脱離分析装置（真空排気型）（日本ベル（株）製）

測定試料の調製：乳鉢を用いて、サンプルを細かく粉碎した。細かく粉碎したサンプル 90 mg を計りとり、アンモニア - TPD 測定の試料に用いた。

昇温条件：上記自動昇温脱離分析装置内で、サンプルを 200 °C で 60 分乾燥させた後、-10 °C / 分の速度で冷却して 100 °C とし、その後 100 °C で 1 時間アンモニアを吸着させた。10 °C / 分の速度で 600 °C まで昇温し、10 分間そのまま保持した。

酸点の計算：温度 230 °C ~ 600 °C の範囲でサンプルから脱離したアンモニアの分子数を質量分析計により求めた。このアンモニアの分子数を、サンプルの使用量で割ることにより酸点を計算した。

（水素化エステルの製造）

例 1 A - 1 で用いた担持型パラジウム触媒（シリカ担体、直径 3 mm 球、パラジウム含量 0.5%、比表面積 300 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml に代えて、触媒として上記で製造した水素化触媒（1）130 ml を用い、且つ、水素の流通速度を例 1 A - 1 で用いた 18.6 リットル / hr に代えて 37.2 リットル / hr とした以外は、例 1 A - 1 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 94 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

#### 例 1 B - 1

（不飽和基含有エステルの未希釈）

内径 20 mm φ のジャケット付きステンレス製円筒型反応器に、例 1 A - 1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130 ml を充填し、ジャケット温度を 90.0 °C に設定し、反応器内の圧力を水素で 2.0 MPa（ゲージ圧）に調節し、反応器の上部より、酢酸アリルを 100 °C にし、300 ml リットル / hr の速度で、また、水素を 18.6 リットル / hr の速度で流通させることによって、不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 102 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

#### 例 1 B - 2

例 1 A - 1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130 ml に代えて、触媒として例 1 A - 2 で使用した担持型パラジウム

触媒と同種のもの 130 ml を用い、且つ、反応器内の圧力を 2.0 MPa (ゲージ圧) から 0.9 MPa (ゲージ圧) とした以外は、例 1 B-1 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は 102 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC-14B、水素炎イオン化検出器) を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

#### 例 1 B-3

例 1 A-1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130 ml に代えて、触媒として例 1 A-3 で使用した担持型ルテニウム触媒と同種のもの 130 ml とした以外は、例 1 B-1 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は 102 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC-14B、水素炎イオン化検出器) を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

#### 例 1 B-4

例 1 A-1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130 ml に代えて、触媒として例 1 A-4 で使用した担持型ロジウム触媒と同種のもの 130 ml とした以外は、例 1 B-1 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は 102 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC-14B、水素炎イオン化検出器) を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

#### 例 1 B-5

例 1 A-1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130

$m_1$  に代えて、触媒として例 1 A - 5 で使用したラネーニッケル触媒と同種のもの  $130m_1$  を用い、且つ、反応器内の圧力を  $2.0\text{ MPa}$  (ゲージ圧) から  $0.9\text{ MPa}$  (ゲージ圧) とした以外は、例 1 B - 1 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は  $102^\circ\text{C}$  であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC-14B、水素炎イオン化検出器) を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

#### 例 1 B - 6

例 1 A - 1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの  $130m_1$  に代えて、触媒として例 1 A - 6 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの  $130m_1$  を用い、且つ、例 1 A - 1 で使用した酢酸アリル : 酢酸 *n*-プロピル =  $12.9 : 1$  (*wt* / *wt*) に代えて原料混合液として酢酸 1, 3-ブタジエニル : 酢酸 *n*-ブチル =  $20 : 18$  (*wt* / *wt*) の混合液を用いた以外は、例 1 B - 1 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は  $102^\circ\text{C}$  であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC-14B、水素炎イオン化検出器) を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表 1 に示す。

#### 例 1 B - 7

例 1 A - 1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの  $130m_1$  に代えて、触媒として例 1 A - 7 で使用した水素化触媒 (1) と同種のもの  $130m_1$  を用い、且つ水素の流通速度を例 1 A - 1 で使用した  $18.6\text{ リットル/h}_r$  に代えて  $37.2\text{ リットル/h}_r$  とした以外は、例 1 B - 1 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は  $102^\circ\text{C}$  であ

った。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）を用いて上述した条件で分析した。得られた結果を表1に示す。

上記の例1A-1と例1B-1、例1A-2と例1B-2、例1A-3と例1B-3、例1A-4と例1B-4、例1A-5と例1B-5、例1A-6と例1B-6、および例1A-7と例1B-7との比較に基づき、不飽和基含有エステルを不活性溶媒で希釈する本発明の態様によれば、殆ど水素化分解反応を伴わずに水素化エステルが高収率で得られることが理解できよう。

#### 例2A-1

##### （水素化触媒（2）の製造）

予め190mlの水に溶解した1.66gのNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>（田中貴金属工業（株）製）（水溶液A）を1リットルのフラスコに導入した。このフラスコに200gのシリカ球（富士シリシア化学（株）製、商品名Caricact Q-10：酸点1.1×10<sup>-3</sup>mmol/g、平均直径3mm、比表面積300m<sup>2</sup>/g、全細孔容積1.0ml/g）を加え、水溶液Aの全量をシリカに吸収させた。

これとは別に、ビーカーにNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>Oの2.63gを計り取り、ここに純水100gを加え溶解して水溶液Bを調製した。

この水溶液Bを調製したビーカーに、上記で得た水溶液Aを吸収したシリカを加え、室温で20時間静置した。更にヒドラジン1水和物を添加した後4時間攪拌した。その後触媒をヌッチャ用いた濾過により分離し、通水が可能なガラス容器を用いて該触媒を通して48時間純水を約60ml/分程度の流量で流通させた後、空気

気流下 110°C で 4 時間乾燥し、水素化触媒 (2) を得た。

上記で得られた水素化触媒 (2) の酸点を上記したアンモニア-TPD 法で分析したところ、酸点  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$  であった。

#### 例 2 A - 2

##### (水素化触媒 (3) の製造)

予め 80 ml の水に溶解した  $1.66 \text{ g}$  の  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (田中貴金属工業(株)製) (水溶液 A) を 1 リットルのフラスコに導入した。このフラスコに  $200 \text{ g}$  の  $\gamma$ -アルミナ球 (日揮ユニバーサル(株)製、商品名NST-3: 酸点  $5.6 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ 、平均直径  $3.2 \text{ mm}$ 、比表面積  $165 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積  $0.90 \text{ ml/g}$ ) を加え、水溶液 A の全量を  $\gamma$ -アルミナに吸収させた。

これとは別にビーカーに  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の  $2.63 \text{ g}$  を計り取り、ここに純水  $100 \text{ g}$  を加え溶解して水溶液 B を調製した。

この水溶液 B を調製したビーカーに、上記で得た水溶液 A を吸収した  $\gamma$ -アルミナを加え、室温で 20 時間静置した。次いでこれに、攪拌しつつ室温下で除々にヒドラジン 1 水和物  $12.9 \text{ g}$  を加えた。ヒドラジン 1 水和物を添加した後 4 時間攪拌した。その後触媒をヌッチャ用いた濾過により分離し、通水の可能なガラス容器を用いて該触媒を通して 48 時間純水を約  $60 \text{ ml}/\text{分程度}$  の流量で流通させた後、空気気流下  $110^\circ\text{C}$  で 4 時間乾燥し、水素化触媒 (3) を得た。

上記で得た水素化触媒 (3) の酸点を、例 2 A - 1 と同様の測定条件および方法でアンモニア-TPD 法により分析したところ、酸点  $5.6 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$  であった。

例 2 A - 3

## (水素化触媒 (4) の製造)

予め 90 ml の水に溶解した 2.765 g の  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (田中貴金属工業 (株) 製) (水溶液 A) を 1 リットルのフラスコに導入した。このフラスコに 200 g の  $\gamma$ -アルミナ球 (住友化学 (株) 製、商品名 KHA-24 : 酸点  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ ) を加え、水溶液 A の全量を  $\gamma$ -アルミナに吸収させた。

これとは別にビーカーに  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の 4.38 g を計り取り、ここに純水 100 g を加え溶解して水溶液 B を調製した。この水溶液 B を調製したビーカーに、上記で得た水溶液 A を吸収した  $\gamma$ -アルミナを加え、室温で 20 時間静置した。その後触媒を濾過により分離し、該触媒を 1 リットルの純水で 10 回洗浄した後、70 °C、10 mmHg (1 mmHg = 133.322 Pa) の条件下で乾燥した。その後、水素雰囲気下、200 °C で 2 時間還元処理 (還元処理の条件 : 圧力 1 MPa (ゲージ圧)、水素流量 1.8.6 Nl/hr) して、水素化触媒 (4) を得た。

水素化触媒 (4) の酸点を、例 2 A - 1 と同様の測定条件および方法でアンモニア - TPD 法により分析したところ、酸点  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$  であった。

例 2 A - 4

## (水素化触媒 (5) の製造)

予め 190 ml の水に溶解した 2.54 g の  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業 (株) 製) (水溶液 A) を 1 リットルのフラスコに導入した。このフラスコに 200 g のシリカ球 (富士シリシア化学 (株) 製 Caricact Q-10 : 酸点  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ 、直径約 3 mm、比表面積  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積  $1.0 \text{ ml/g}$ ) を加え、水溶液 A の全量をシリカに吸収させた。

これとは別に、ビーカーに  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の 6.79 g を計り取り、ここに純水 100 g を加え溶解して水溶液 B を調製した。この水溶液 B を調製したビーカーに、上記で得た水溶液 A を吸収したシリカを加え、室温で 20 時間静置した。その後触媒を濾過により分離し、ビーカーを用いて該触媒を 1 リットルの純水で 1 回洗浄した後、70 °C、10 mmHg の条件下で乾燥した。その後、水素雰囲気下、200 °C で 2 時間還元処理（還元処理の条件：圧力 1 MPa（ゲージ圧）、水素流量 18 Nl/h）して、水素化触媒（5）を得た。

水素化触媒（5）の酸点を、例 2 A-1 と同様の測定条件および方法でアンモニア-TPD 法により分析したところ、酸点  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$  であった。

#### 例 2 A-5

##### （水素化触媒（6）の製造）

予め 80 ml の水に溶解した 2.41 g の  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1 \sim 3$ )（和光純薬工業（株）製）（水溶液 A）を 1 リットルのフラスコに導入した。このフラスコに 200 g の  $\gamma$ -アルミナ球（日揮ユニバーサル（株）製、商品名 NST-3：酸点  $5.6 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ 、平均直径 3.2 mm、比表面積  $165 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積  $0.90 \text{ ml/g}$ ）を加え、水溶液 A の全量を  $\gamma$ -アルミナに吸収させた。

これとは別にビーカーに  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の 6.91 g を計り取り、ここに純水 100 g を加え溶解して水溶液 B を調製した。この水溶液 B を調製したビーカーに、上記で得た水溶液 A を吸収した  $\gamma$ -アルミナを加え、室温で 5 時間静置した。次いでこの混合物に対して、攪拌しつつ室温下で除々にヒドラジン 1 水和物 1.2 g を加えた。該ヒドラジン 1 水和物の添加後、更に 4 時間攪拌

した。

その後触媒をヌッヂェを用いた濾過により分離し、通水の可能なガラス容器を用いて該触媒を通して48時間純水を約60m1／分程度の流量で流通させた後、空気気流下110°Cで4時間乾燥し、水素化触媒(6)を得た。

水素化触媒(6)の酸点を、例2A-1と同様の測定条件および方法でアンモニア-TPD法により分析したところ、酸点6.0×10<sup>-3</sup>mmol/gであった。

#### 例2A-6

(水素化エステルの製造)

図1を参照して、内径20mmφのステンレス製円筒型反応器に、例2A-1で製造した水素化触媒(2)130m1を充填し、反応器内の圧力を水素で2.0MPa(ゲージ圧)に調節した。反応器の上部から、リサイクルした酢酸n-プロピル：酢酸アリル=12.9:1(wt/wt)の混合液を40°Cにし、550mリットル/hの速度で、また、水素を18.6N1/hの速度で反応器内に流通させた。反応器出口(触媒層の底部)の温度は94°Cであった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー(島津科学(株)製、GC-14B、水素炎イオン化検出器)を用いて上述した条件で分析した結果、酢酸アリルの転化率は99.8%、酢酸n-プロピルの選択率は99.3%、酢酸n-プロピルの収率は99.1%であり、また、酢酸の選択率は0.6%であった。

#### 例2A-7

(水素化エステルの製造)

例2A-1で製造した水素化触媒(2)130m1に代えて、例

2 A - 2 で製造した水素化触媒 (3) 1 3 0 m l を用い、且つ、反応器内の圧力を、例 2 A - 6 で用いた 2. 0 M P a (ゲージ圧) に代えて 0. 9 M P a (ゲージ圧) とした以外は、例 2 A - 6 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は 9 4 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC - 14 B、水素炎イオン化検出器) を用いて上述した条件で分析した結果、酢酸アリルの転化率は 1 0 0. 0 %、酢酸 n - プロピルの選択率は 9 8. 6 %、酢酸 n - プロピルの収率は 9 8. 6 % であり、また、酢酸の選択率は 1. 3 % であった。

#### 例 2 A - 8

(水素化エステルの製造)

例 2 A - 1 で製造した水素化触媒 (2) 1 3 0 m l に代えて、例 2 A - 5 で製造した水素化触媒 (6) 1 3 0 m l を用いた以外は、例 2 A - 6 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は 9 4 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC - 14 B、水素炎イオン化検出器) を用いて上述した条件で分析した結果、酢酸アリルの転化率は 9 9. 8 %、酢酸 n - プロピルの選択率は 9 8. 8 %、酢酸 n - プロピルの収率は 9 8. 6 % であり、また、酢酸の選択率は 1. 1 % であった。

#### 例 2 A - 9

(水素化エステルの製造)

例 2 A - 1 で製造した水素化触媒 (2) 1 3 0 m l に代えて、例 2 A - 4 で製造した水素化触媒 (5) 1 3 0 m l を用いた以外は、

例 2 A - 6 と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 94 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）を用いて上述した条件で分析した結果、酢酸アリルの転化率は 100.0 %、酢酸 n-プロピルの選択率は 98.8 %、酢酸 n-プロピルの収率は 98.8 % であり、また、酢酸の選択率は 1.1 % であった。

#### 例 2 A - 10

（水素化エステルの製造）

図 1 を参照して、内径 20 mm のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、例 2 A - 3 で製造した水素化触媒 (4) 130 ml を充填し、ジャケット温度を 90.0 °C に設定し、反応器内の圧力を水素で 2.0 MPa (ゲージ圧) に調節した。反応器の上部から、酢酸アリルを 40 °C にし、300 ml/h の速度で、また、水素を 18.6 Nl/h の速度で該反応器内に流通させた。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 90.5 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）を用いて上述した条件で分析した結果、酢酸アリルの転化率は 100.0 %、酢酸 n-プロピルの選択率は 98.0 %、酢酸 n-プロピルの収率は 98.0 % であり、また、酢酸の選択率は 1.9 % であった。

#### 例 2 A - 11

（水素化エステルの製造）

例 2 A - 1 で製造した水素化触媒 (2) 130 ml に代えて、例 2 A - 2 で製造した水素化触媒 (3) 130 ml を用い、例 2 A -

6で用いた原料の混合液を構成する酢酸アリルと酢酸n-プロピルに代えて、それぞれ酢酸1, 3-ブタジエニルと酢酸n-ブチル混合液とし、且つ、例2A-6で用いた18.6N1/hrに代えて、水素の流通速度を37.2N1/hrとした以外は、例2A-6と同様の方法で不飽和基含有エステルを水素化した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は95.5°Cであった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）を用いて上述した条件で分析した結果、酢酸1, 3-ブタジエニルの転化率は100.0%、酢酸n-ブチルの選択率は99.1%、酢酸n-ブチルの収率は99.1%であり、また、酢酸の選択率は0.9%であった。

#### 例2B-1

##### （水素化エステルの製造）

図1を参照して、内径20mmのステンレス製円筒型反応器に、例2A-6と同様の測定条件で測定したアンモニア-TPD法による酸点 $2.0 \times 10^{-1}$ mmol/gのスポンジニッケル触媒（Ni含量70%、Al含量30%、日興リカ（株）製、商品名R-200L）130mlを充填し、反応器内の圧力を水素で0.9MPa（ゲージ圧）に調節した。反応器の上部から、リサイクルした酢酸n-プロピル：酢酸アリル=12.9:1(wt/wt)の混合液の温度を40°Cにし、550ml/hrの速度で、また、水素を18.6N1/hrの速度で反応器内に流通させた。反応器出口（触媒層の底部）の温度は95.5°Cであった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）を用いて上述した条件で分析した結果、酢酸アリルの転化率は1

0.0%、酢酸n-プロピルの選択率は9.4.0%、酢酸n-プロピルの収率は9.4.0%であり、また、酢酸の選択率は5.9%であった。

#### 例 2 B - 2

(水素化エステルの製造)

図1を参照して、内径20mm $\phi$ のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、例2A-6と同様の測定条件で測定したアンモニア-TPD法による酸点 $2.0 \times 10^{-1}$ mmol/gの担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、パラジウム含量5% 田中貴金属（株）製）130mlを充填し、ジャケット温度を90.0°Cに設定し、反応器内の圧力を水素で2.0MPa（ゲージ圧）に調節した。反応器の上部から、酢酸アリルの温度を40°Cにし、300ml/hrの速度で、また、水素を18.6NI/hrの速度で反応器内に流通させた。反応器出口（触媒層の底部）の温度は90.5°Cであった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）を用いて上述した条件で分析した結果、酢酸アリルの転化率は100.0%、酢酸n-プロピルの選択率は92.0%、酢酸n-プロピルの収率は92.0%であり、また、酢酸の選択率は7.9%であった。

#### 例 2 B - 3

(水素化エステルの製造)

図1を参照して、内径20mm $\phi$ のステンレス製円筒型反応器に、例2A-6と同様の測定条件で測定したアンモニア-TPD法による酸点 $2.0 \times 10^{-1}$ mmol/gのスポンジニッケル触媒（Ni含量70%、Al含量30%、日興リカ（株）製、商品名：R-1

222 L) 130 ml を充填し、反応器内の圧力を水素で 0.9 M Pa (ゲージ) に調節した。反応器の上部から、リサイクルした酢酸 n-ブチル: 酢酸 1, 3-ブタジエニル = 12.9 : 1 (wt/wt) の混合液の温度を 40 °C にし、550 ml/hr の速度で、また、水素を 37.2 Nl/hr の速度で反応器内に流通させた。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は 95.5 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC-14B、水素炎イオン化検出器) を用いて上述した条件で分析した結果、酢酸 1, 3-ブタジエニルの転化率は 100.0 %、酢酸 n-ブチルの選択率は 94.0 %、酢酸 n-ブチルの収率は 94.0 % であり、また、酢酸の選択率は 5.9 % であった。

#### 例 3 A-1

##### (アリル型エステルの製造)

含浸法によりパラジウム 4.5 g、および酢酸カリウム 5.2 g をシリカ (表面積 96 m<sup>2</sup>/g、細孔容積 0.78 ml/g、平均細孔半径 15 nm、嵩密度 540 g/l) 540 g に担持させることにより、粒径 5 mm の触媒 1 リットルを得た。

このようにして得た触媒 1 リットルを直径 27 mm を有するステンレス製の反応器に充填し、仕込みガス組成がプロピレン 12 mol 1 %、酸素 7.5 mol 1 %、酢酸 9.0 mol 1 %、希釀ガス 71.5 mol 1 % になるように調製し、145 °C に加熱した上記触媒上に空間速度 1800/hr になるように供給して、反応圧力 0.4 M Pa (ゲージ圧) で反応させた。

得られた反応生成ガスを冷却して非凝縮成分と凝縮成分に分離し、反応粗液を蒸留し、塔頂から次の組成物 (以下、「組成物 A」と記す。) を得た。

## &lt;組成物A&gt;

酢酸アリル	97.7 w t. %	アリルアルコール	0.1 w t. %
酢酸	2.0 w t. %	その他	0.2 w t. %

活性アルミナ（富田製薬株式会社製、商品名：トミタA61）500mlを直径100mmを有するガラス製の反応器に充填し、これに組成物Aを空間速度1/hr（即ち、500ml/hr）で流通させて、以下の組成の混合物（以下、「組成物B」と記す。）を得た。

## &lt;組成物B&gt;

酢酸アリル	99.6 w t. %	アリルアルコール	0.1 w t. %
酢酸	0.1 w t. %	その他	0.2 w t. %

## (不飽和基含有エステルの水素化)

図1を参照して、内径20mmのジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径3mm×長さ3mmペレット、パラジウム含量0.3%、比表面積100m<sup>2</sup>/g、エヌイーケムキャット（株）製）130mlを充填し、ジャケット温度を90.0°Cに設定し、反応器内の圧力を水素で1.0MPa（ゲージ圧）に調節した。

反応器の上部から、組成物B10kgを40°Cの温度とし、550ml/hrの速度で、また、水素を18.6Nl/hrの速度で反応器内に流通させた。反応器出口（触媒層の底部）の温度は90.5°Cであった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し10kgの液を得た

。この液を上述した条件（ただし、インジェクション温度は200°C）でガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、酢酸アリルの転化率は100.0%、酢酸n-プロピルの選択率は99.2%、酢酸n-プロピルの収率は99.2%であり、また、酢酸の選択率は0.7%であった。

### 例3 A-2

含浸法によりパラジウム4.5g、酢酸カリウム52gを、シリカ（表面積96m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.78m<sup>1</sup>/g、平均細孔半径15nm、嵩密度540g/l）540gに担持させて、粒径5mmの触媒1リットルを得た。

このようにして得た触媒1リットルを直径27mmを有するステンレス製の反応器に充填し、仕込みガス組成がプロピレン12mo1%、酸素7.5mo1%、酢酸9.0mo1%、希釀ガス71.5mo1%になるように調製し、145°Cに加熱した触媒上に空間速度1800/h<sub>r</sub>になるように供給して、反応圧力0.4MPa（ゲージ圧）で反応させた。これにより、酢酸アリルを主成分とする反応生成ガスを得た。

得られた反応生成ガスを冷却して非凝縮成分と凝縮成分に分離し、該凝集成分に水を約1:1の体積比で加え、これを図2に示すように酸性イオン交換樹脂（三菱化学株式会社製、商品名：ダイヤイオンSK-104H）500mlを用い、空間速度1/h<sub>r</sub>（即ち、500ml/h<sub>r</sub>）で流通させた。これにより、酢酸アリルの一部をアリルアルコールとし、加水分解反応後、反応粗液を蒸留し、塔頂からアリルアルコール、酢酸アリルおよび水を主成分とする組成物を得た。

塔頂からのアリルアルコール、酢酸アリルおよび水を主成分とする組成物は冷却して油相と水相を相分離させ、油相から次の組成物

(以下、「組成物 C」と記す。)を得た。

<組成物 C>

酢酸アリル	97.1 w t. %	アリルアルコール	0.5 w t
%			
酢酸	2.0 w t. %	水分	0.2 w t
%			
その他	0.2 w t. %		

活性アルミナ(富田製薬株式会社製、商品名:トミタ A 61) 500 mlを直径100 mmを有するガラス製の反応器に充填し、これに上記の組成物 C を空間速度1/h r(即ち、500 ml/h r)で流通させて、以下の組成の混合物(以下、「組成物 D」と記す。)を得た。

<組成物 D>

酢酸アリル	99.2 w t. %	アリルアルコール	0.4 w t
%			
酢酸	0.2 w t. %	水分	0.1 w t
%			
その他	0.1 w t. %		

(アリル型エステルの水素化)

図1を参照して、内径20 mmのジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型ロジウム触媒(アルミナ担体、直径3 mm×長さ3 mmペレット、ロジウム含量0.5%、比表面積100 m<sup>2</sup>/g、エヌイーケムキャット(株)製)130 mlを充填し、ジャケット温度を90.0°Cに設定し、反応器内の圧力を水素で1.0 MPa(ゲージ圧)に調節した。反応器の上部から、上記で得た組成物 D 10 kgを40°Cの温度とし、550 ml/h rの速度で、また、水素を18.6 Nl/h rの速度で反応器内に流通させ

た。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 90.5 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し 10 kg の液を得た。この液を上述した条件（ただし、インジェクション温度は 200 °C）でガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、酢酸アリルの転化率は 100.0 %、酢酸 n-プロピルの選択率は 99.1 %、酢酸 n-プロピルの収率は 99.1 % であり、また、酢酸の選択率は 0.8 % であった。

#### 例 3 A - 3

図 1 を参照して、内径 20 mm φ のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型ルテニウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm × 長さ 3 mm ペレット、ルテニウム含量 0.5 %、比表面積 100 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml を充填し、ジャケット温度を 90.0 °C に設定し、反応器内の圧力を水素で 2.0 MPa（ゲージ圧）に調節した。反応器の上部から、上記で得た組成物 B 10 kg を 40 °C の温度とし、550 ml / hr の速度で、また、水素を 18.6 Nl / hr の速度で反応器内に流通させた。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 90.5 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し 10 kg の液を得た。この液を上述した条件（ただし、インジェクション温度は 200 °C）でガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、酢酸アリルの転化率は 99.8 %、酢酸 n-プロピルの選択率は 99.0 %、酢酸 n-プロピルの収率は 98.8 % であり、また、酢酸の選択率は 0.9 % であった。

#### 例 3 A - 4

含浸法によりパラジウム 4.5 g、酢酸カリウム 52 g を、シリカ（表面積 96 m<sup>2</sup> / g、細孔容積 0.78 ml / g、平均細孔半

径 1.5 nm、嵩密度 540 g / l ) 540 g に担持させて、粒径 5 mm の触媒 1 リットルを得た。この触媒 1 リットルを、直径 27 mm を有するステンレス製の反応器に充填し、仕込みガス組成がイソブテン 12 mol 1 %、酸素 7.5 mol 1 %、酢酸 9 mol 1 %、希釈ガス 71.5 mol 1 % になるように調製し、145°C に加熱した触媒上に空間速度 1800 / hr になるように供給し反応圧力 0.4 MPa (ゲージ圧) で反応させた。

得られた反応生成ガスを冷却して非凝縮成分と凝縮成分に分離し、反応粗液を蒸留し、塔頂から次の組成物（以下、「組成物 E」と記す。）を得た。

<組成物 E >

酢酸メタリル	97.7 wt. %	アリルアルコール	0.1 wt. %
--------	------------	----------	-----------

酢酸	2.0 wt. %	その他	0.2 wt. %
----	-----------	-----	-----------

活性アルミナ（富田製薬株式会社製、商品名：トミタ A 61）500 ml を直径 100 mm を有するガラス製の反応器に充填し、これに上記で得た組成物 E を空間速度 1 / hr (即ち、500 ml / hr) で流通させて、以下の組成の混合物（以下、「組成物 F」と記す。）を得た。

<組成物 F >

酢酸メタリル	99.6 wt. %	アリルアルコール	0.1 wt. %
--------	------------	----------	-----------

酢酸	0.1 wt. %	その他	0.2 wt. %
----	-----------	-----	-----------

図 1 を参照して、内径 20 mm  $\phi$  のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径 3

mm × 長さ 3 mm ペレット、パラジウム含量 0.3 %、比表面積 1 0 0 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製 1 3 0 m l を充填し、ジャケット温度を 9 0. 0 °C に設定し、反応器内の圧力を水素で 1. 0 M P a (ゲージ圧) に調節した。反応器の上部から、上記で得た組成物 F 1 0 k g を 4 0 °C の温度とし、5 5 0 m l / h r の速度で、また、水素を 1 8. 6 N l / h r の速度で反応器内に流通させた。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 9 0. 5 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し 1 0 k g の液を得た。この液を上述した条件（ただし、インジェクション温度は 2 0 0 °C）でガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、酢酸メタリルの転化率は 1 0 0. 0 %、酢酸イソブチルの選択率は 9 9. 0 %、酢酸イソブチルの収率は 9 9. 0 % であり、また、酢酸の選択率は 0. 8 % であった。

#### 例 3 B - 1

図 1 を参照して、内径 2 0 mm  $\phi$  のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm × 長さ 3 mm ペレット、パラジウム含量 0.3 %、比表面積 1 0 0 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製 1 3 0 m l を充填し、ジャケット温度を 9 0. 0 °C に設定し、反応器内の圧力を水素で 1. 0 M P a (ゲージ圧) に調節した。反応器の上部から、前記組成物 A（酢酸を 2. 0 wt. % 含有）1 0 k g を 4 0 °C の温度とし、5 5 0 m l / h r の速度で、また、水素を 1 8. 6 N l / h r の速度で反応器内に流通させた。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 9 0. 5 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮して、1 0 k g の反応液を得た。この反応液をガスクロマトグラフィーを用いて分析した

結果、酢酸アリルの転化率は 99.9%、酢酸 n-プロピルの選択率は 97.0%、酢酸 n-プロピルの収率は 96.9% であり、また、酢酸の選択率は 2.9% であった。

#### 例 3 B - 2

図 1 を参照して、内径 20 mm φ のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型ロジウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm × 長さ 3 mm ペレット、ロジウム含量 0.3%、比表面積 100 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml を充填し、ジャケット温度を 90.0 °C に設定し、反応器内の圧力を水素で 1.0 MPa（ゲージ圧）に調節した。反応器の上部から、前記組成物 C（酢酸を 2.0 wt. % 含有）10 kg を 40 °C の温度とし、500 ml / hr の速度で、また、水素を 18.6 Nl / hr の速度で反応器内に流通させた。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 90.5 °C であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し 10 kg の液を得た。この液をガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、酢酸アリルの転化率は 99.9%、酢酸 n-プロピルの選択率は 97.0%、酢酸 n-プロピルの収率は 96.9% であり、また、酢酸の選択率は 2.9% であった。

#### 例 3 B - 3

図 1 を参照して、内径 20 mm φ のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型ルテニウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm × 長さ 3 mm ペレット、ルテニウム含量 0.5%、比表面積 100 m<sup>2</sup> / g、エヌイーケムキャット（株）製）130 ml を充填し、ジャケット温度を 90.0 °C に設定し、反応器内の圧力を水素で 1.0 MPa（ゲージ圧）に調節した。反応器の上部から、前記組成物 A（酢酸を 2.0 wt. % 含有）10 kg を 40 °C の温度とし

、 $550\text{ ml/h}$  の速度で、また、水素を $18.6\text{ Nl/h}$  の速度で反応器内に流通させた。反応器出口（触媒層の底部）の温度は $90.5^\circ\text{C}$ であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し $10\text{ kg}$ の液を得た。この液をガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、酢酸アリルの転化率は $99.7\%$ 、酢酸n-プロピルの選択率は $97.0\%$ 、酢酸n-プロピルの収率は $96.7\%$ であり、また、酢酸の選択率は $2.9\%$ であった。

#### 例 3 B - 4

図1を参照して、内径 $20\text{ mm}$ のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径 $3\text{ mm} \times$ 長さ $3\text{ mm}$ ペレット、パラジウム含量 $0.3\%$ 、比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、エヌイーケムキャット（株）製） $130\text{ ml}$ を充填し、ジャケット温度を $90.0^\circ\text{C}$ に設定し、反応器内の圧力を水素で $1.0\text{ MPa}$ （ゲージ圧）に調節した。反応器の上部から、前記組成物E（酢酸を $2.0\text{ wt. \%}$ 含有） $10\text{ kg}$ を $40^\circ\text{C}$ の温度とし、 $550\text{ ml/h}$ の速度で、また、水素を $18.6\text{ Nl/h}$ の速度で反応器内に流通させた。反応器出口（触媒層の底部）の温度は $90.5^\circ\text{C}$ であった。

反応器出口から得られる反応混合物を凝縮し $10\text{ kg}$ の液を得た。この液をガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、酢酸メタリルの転化率は $99.9\%$ 、酢酸イソブチルの選択率は $97.0\%$ 、酢酸イソブチルの収率は $96.9\%$ であり、また、酢酸の選択率は $2.9\%$ であった。

上記した例3A-1と例3B-1、例3A-2と例3B-2、例3A-3と例3B-3、および例3A-4と例3B-4との比較に基づき、本発明によれば、水素化分解反応が抑制され、その結果、

相当する水素化エステルが高収率で得られることが理解できよう。

### 産業上の利用可能性

上述したように本発明によれば、原料転化率、選択率、収率を高く維持しつつ、不飽和基含有エステルを水素化することにより、水素化エステル類（特に飽和エステル類）を工業的に製造することが可能となる。本発明においては、複雑な反応装置や反応工程は必須ではない。

本発明の一態様によれば、通常使用される水素化触媒を用い、不飽和基含有エステルを水素化反応に不活性な溶媒で希釈した溶液を原料液として用いて液相で水素化反応を行うことにより、水素化エステル類を工業的に安価に製造することができる。

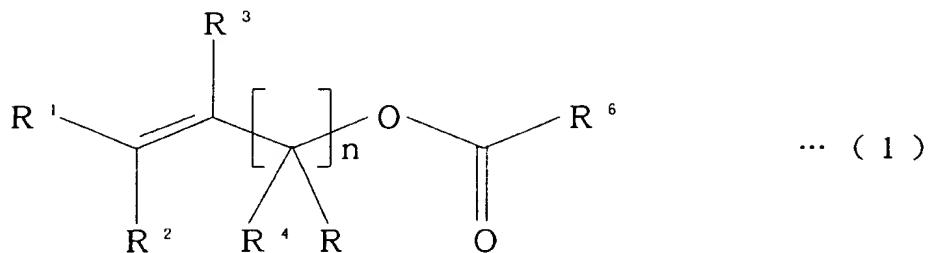
本発明の他の態様によれば、特定の触媒、即ちアンモニア-T P D法で酸点が  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$  以下である、周期律表の 8 族元素、9 族元素および 10 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含有する水素化触媒の存在下に、一般式（1）で示す不飽和基含有エステルの水素化反応を行うことにより、水素化分解によるカルボン酸の生成量を極端に少なくしつつ、且つ不飽和基含有エステルを高い転化率および高収率で水素化エステルに転化することができる。

本発明の更に他の態様によれば、不飽和基含有エステルの一種たる「アリル型エステル」（一般式（1）において  $n = 1$ ）を水素化触媒を用いて水素化反応を行い相当する水素化エステルを製造するに際して、該アリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸の濃度を 1 wt. % 以下とすることにより、水素化分解反応を抑制し、相当する水素化エステルを高収率で得ることができる。このような製造方法により、水素化エステルを工業的に有利に製造す

ることが可能となる。

## 請求の範囲

1. 下記一般式（1）で示される不飽和基含有エステルを水素化触媒の存在下に水素化して、相当する水素化エステルを製造する方法。



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、炭素数1～10の任意のアルキル基、炭素数1～10の任意のアルケニル基または水素原子を表し、各々同一であっても異なっていてもよく、アルキル基やアルケニル基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。R<sup>6</sup>は、炭素数1～10の任意のアルキル基であり、直鎖であっても分岐を有していてもよい。nは、0または1である。）

2. 前記一般式（1）で示される不飽和基含有エステルを不活性溶媒で希釈して水素化反応を行う請求項1に記載の水素化エステルの製造方法。

3. 前記不活性溶媒が、相当する水素化エステルである請求項2に記載の水素化エステルの製造方法。

4. 前記相当する水素化エステルが、一般式（1）で示される不飽和基含有エステルの水素化反応により生成した水素化エステルの一部又は全部がリサイクルされたものである請求項3記載の水素化エステルの製造方法。

5. 水素化反応を行う際の一般式（1）で示される不飽和基含有

エステルの濃度が、該不飽和基含有エステルを含有する原料液全体に対して 1 w t. % ~ 50 w t. % の範囲にある請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

6. 水素化反応を行う際の反応温度が、0 °C ~ 200 °C の範囲である請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

7. 前記一般式 (1) で示される不飽和基含有エステルが、酢酸アリル、酢酸クロチル、酢酸メタリル、プロピオン酸アリル、プロピオン酸クロチル、プロピオン酸メタリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸 1, 3-ブタジエニル、プロピオン酸 1, 3-ブタジエニルの群から選ばれるいずれか一種以上の化合物である請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

8. 前記水素化触媒が周期律表の 8 族元素、9 族元素、または 10 族元素のいずれかから選ばれる一種以上の元素を含有する請求項 2 ~ 7 のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

9. 前記水素化反応を、固定層型反応装置を用いる液相反応で行う請求項 2 ~ 8 のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

10. 一般式 (1) において  $n = 1$  であるアリル型エステルに対して水素化触媒を用いて水素化反応を行い相当する水素化エステルを製造するに際し、一般式 (1) で示されるアリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸の濃度が 1 w t. % 以下である請求項 1 に記載の水素化エステルの製造方法。

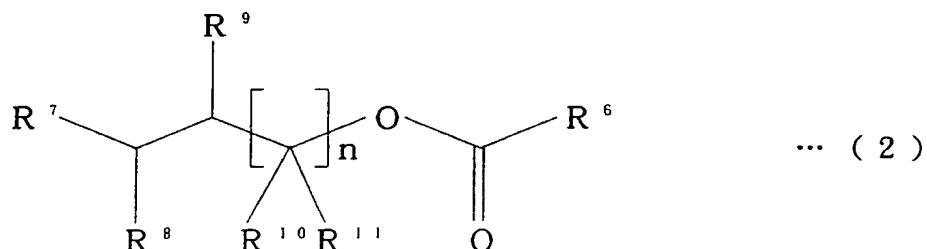
11. 前記水素化触媒が、周期律表の 8 族元素、9 族元素、又は 10 族元素からなる群から選ばれる化合物の少なくとも一種を含有する請求項 10 に記載の水素化エステルの製造方法。

12. 前記水素化触媒が、パラジウム、ロジウム、又はルテニウムの群から選ばれる化合物の少なくとも一種を含有する請求項 11 または 12 に記載の水素化エステルの製造方法。

13. 一般式(1)で示されるアリル型エステルが、酢酸アリル、酢酸クロチル、酢酸メタリル、プロピオン酸アリル、プロピオン酸クロチル、又はプロピオン酸メタリルよりなる群から選ばれた少なくとも一種のアリル型エステルである請求項10～12のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

14. 請求項2～13のいずれかの製造方法により製造される水素化エステル。

15. 前記一般式(1)で表される不飽和基含有エステルを水素化して、下記一般式(2)で表される水素化エステルを製造する方法に用いるべき周期律表の8族元素、9族元素および10族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含有する触媒であって、該触媒の酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下である水素化触媒。



(式中、nは0または1を表し、R<sup>6</sup>は、炭素数1～10の任意のアルキル基を表し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基または水素原子を表す。)

16. 周期律表の8族元素、9族元素および10族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属が、パラジウム、ルテニウム、およびロジウムの中から選ばれた少なくとも一種以上である請求項15記載の水素化触媒。

17. 以下の第1工程および第2工程を少なくとも含む、請求項15または請求項16のいずれかに記載の水素化触媒を製造する方法。

第1工程：金属化合物を、酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下の担体に担持させ金属化合物を担持する担体を得る工程；

第2工程：前記第1工程で得られた金属化合物担持担体の金属化合物を還元して、水素化触媒を得る工程。

18. 前記金属化合物が、パラジウム、ルテニウムおよびロジウムの中から選ばれた少なくとも一種以上を含む化合物である請求項17記載の水素化触媒の製造方法。

19. 請求項15または請求項16のいずれかに記載の水素化触媒を用いて、一般式(1)で表される不飽和基含有エステルを水素化して、一般式(2)で表される水素化エステルを製造する水素化エステルの製造方法。

20. 請求項15または請求項16のいずれかに記載の水素化触媒を用いて、酢酸アリル、酢酸クロチル、酢酸メタリル、プロピオニ酸アリル、プロピオニ酸クロチル、プロピオニ酸メタリル、酢酸ビニル、酢酸1,3-ブタジエニル、酢酸1-メチル-1-プロペニル、プロピオニ酸ビニル、プロピオニ酸1,3-ブタジエニル、およびプロピオニ酸1-メチル-1-プロペニルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の不飽和基含有エステルを水素化する水素化エステルの製造方法。

21. 前記水素化を、0°C~200°Cの範囲の反応温度で行う請求項19または請求項20のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

22. 前記原料たる不飽和基含有エステルを不活性溶媒で希釈して、該希釈した液を水素化の原料含有液として用いる請求項19~

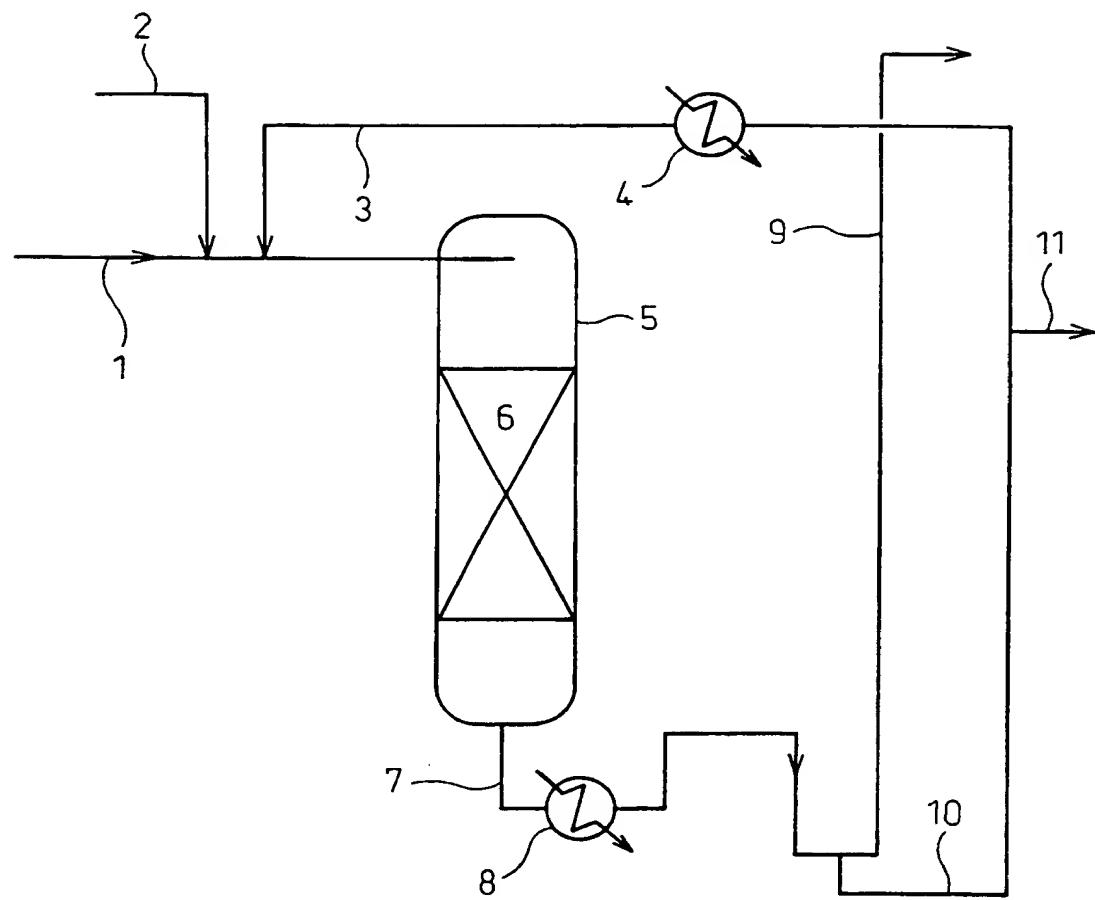
請求項 2 1 のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

2 3. 不活性溶媒が、原料たる不飽和基含有エステルに相当する水素化エステルである請求項 2 2 記載の水素化エステルの製造方法

。

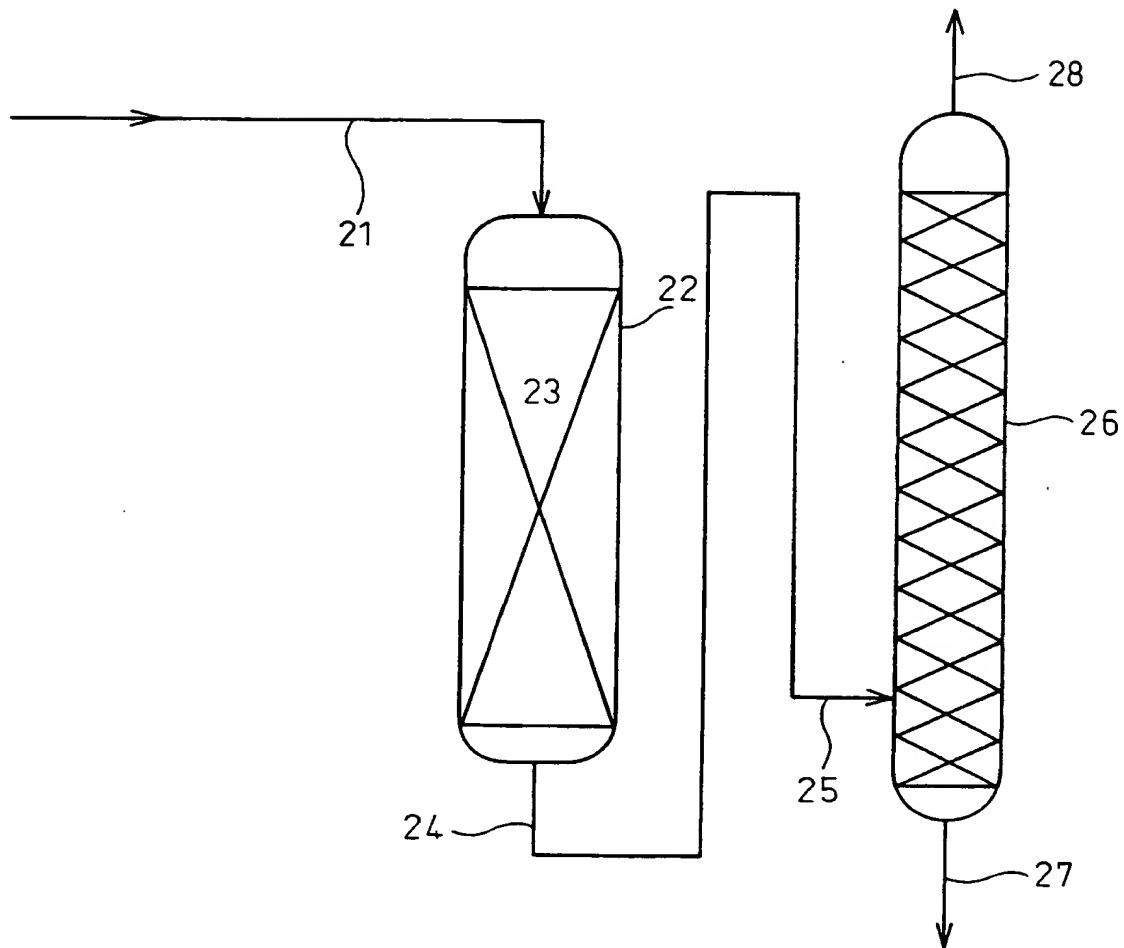
**This Page Blank (uspto)**

Fig.1



This Page Blank (uspto)

Fig.2



This Page Blank (uspto)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP00/00977

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup>

C07C67/283, C07C69/14, B01J23/40, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup>

C07C67/283, C07C69/14, B01J23/40, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-194427, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 29 July, 1997 (29.07.97), (Especially see Claims) (Family: none)	1-2, 5-14
A		3-4, 15-23
A	JP, 11-47597, A (Ube Industries, Ltd.), 23 February, 1999 (23.02.99) (Family: none)	1-23
A	JP, 10-120605, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 12 May, 1998 (12.05.98) (Family: none)	15-18
A	JP, 6-279012, A (TOSOH CORPORATION), 04 October, 1994 (04.10.94) (Family: none)	15-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 April, 2000 (25.04.00)

Date of mailing of the international search report  
16 May, 2000 (16.05.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**This Page Blank (uspto)**

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17  
C07C67/283, C07C69/14, B01J23/40, C07B61/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17  
C07C67/283, C07C69/14, B01J23/40, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-194427, A (ダイセル化学工業株式会社), 29. 7月. 1997 (29. 07. 97) (特に、特許請求の範囲) (ファミリーなし)	1-2, 5-14
A		3-4, 15-23
A	JP, 11-47597, A (宇部興産株式会社), 23. 2月. 1999 (23. 02. 99) (ファミリーなし)	1-23

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25. 04. 00

## 国際調査報告の発送日

16.05.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

伊藤 幸司

4H 9450



電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 10-120605, A (三菱瓦斯化学株式会社), 1 2. 5月. 1998 (12. 05. 98) (ファミリーなし)	15-18
A	JP, 6-279012, A (東ソ一株式会社), 4. 10月. 1994 (04. 10. 94) (ファミリーなし)	15-18